



Interaction laser matière à forts flux : Micro-usinage et endommagement laser dans le domaine nanoseconde

Frank R. Wagner

► To cite this version:

Frank R. Wagner. Interaction laser matière à forts flux : Micro-usinage et endommagement laser dans le domaine nanoseconde. Optique [physics.optics]. Aix-Marseille Université, 2012. tel-00769459

HAL Id: tel-00769459

<https://theses.hal.science/tel-00769459>

Submitted on 2 Jan 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Interaction laser matière à forts flux : Micro-usinage et endommagement laser dans le domaine nanoseconde

Frank R. WAGNER

Maître de Conférences à l'Université d'Aix-Marseille

Institut Fresnel (UMR CNRS 7249)



Mémoire présenté pour l'obtention
de l'Habilitation à Diriger des Recherches

Soutenue le 6 septembre 2012
à l'Université d'Aix Marseille

Rapporteurs :

Benoît BOULANGER	Professeur	Université Joseph Fourier, Grenoble
Detlev RISTAU	Professeur	Leibniz Universität Hannover (All.)
Jérôme NEAUPORT	Ingénieur-Chercheur	CEA Cesta, Le Barp

Examineurs :

Youcef OUERDANE	Professeur	Université Jean Monnet, Saint-Etienne
Jean Marc LAYET	Professeur	Université d'Aix Marseille
Mireille COMMANDRE	Professeur	Ecole Centrale Marseille
Jean-Yves NATOLI	Professeur	Université d'Aix Marseille

PREAMBULE

Ce document décrit mon cheminement professionnel, en détaillant principalement mes activités de recherche successives qui, par delà les changements de pays et de thématiques précises, ont gardé le dénominateur commun « d'interaction lumière-matière ».

Ma fascination pour la lumière, qui est un outil formidable pour des tâches aussi variées que découper une tôle d'acier épaisse, nettoyer une œuvre d'art, refroidir des atomes dans le vide, identifier des molécules sans même les toucher, mesurer une distance ou un déplacement avec une précision nanométrique ou transmettre des messages cryptés, m'a amené à me spécialiser au cours de mes études en physique ondulatoire et chimie physique. Ainsi, depuis le début de mon « Diplomarbeit » en 1995, je participe à faire avancer nos connaissances sur les capacités des lasers et j'explore l'interaction lumière-matière par différentes approches.

Il ne faut cependant pas oublier que le travail de recherche est un travail d'équipe et que l'échange avec les collègues, proches ou plus lointains, est indispensable à la progression. De ce fait, je tiens à remercier ici chaleureusement tous ceux et toutes celles qui, d'une manière ou d'une autre, peuvent être associés à ce mémoire.

Ce document débute par un curriculum vitae (section 1) qui résume les différentes étapes de mon cheminement professionnel (« Diplomarbeit » au Laser-Laboratorium Göttingen, Doctorat à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Recherche dans une PME à Lausanne, Maître de Conférence à l'Université d'Aix-Marseille / Institut Fresnel) en précisant les responsabilités que j'ai assumées.

Suit la liste de mes travaux (section 2), puis la liste des personnes dont j'ai encadré le travail (section 3). La section suivante résume mes activités d'enseignement (section 4).

Le mémoire se termine ensuite avec le résumé de mes activités de recherche dans les deux dernières positions que j'ai occupées (section 5) et se conclut par une esquisse de mon projet scientifique (section 6) tel que je le perçois aujourd'hui.

En annexe, j'ai finalement attaché les copies de quelques publications significatives sur différents aspects de mon travail.

Il ne me reste donc qu'à vous souhaiter une bonne lecture et à vous remercier de votre intérêt pour mon travail.

TABLE DES MATIERES

PREAMBULE	1
TABLE DES MATIERES	3
1. CURRICULUM VITAE DETAILLE	7
1.1. DIPLOMES	7
1.2. DEROULEMENT DE CARRIERE	7
1.3. MOBILITE GEOGRAPHIQUE ET THEMATIQUE	8
1.3.1. « Diplomarbeit »	8
1.3.2. Thèse de doctorat	9
1.3.3. Recherche industrielle : Ingénieur R&D	10
1.3.4. Recherche académique : Maître de Conférences	11
1.4. DETAILS SUR 2000 – 2004 : INGENIEUR R&D	12
1.4.1. Evolution de mon poste	12
1.4.2. Responsabilités thématiques dans le groupe de recherche	12
1.4.3. Activités contractuelles	12
1.4.4. Collaborations	13
1.4.5. Responsabilités collectives et scientifiques	13
1.4.5.1. Représentation de l'entreprise	13
1.4.5.2. Jurys	13
1.5. DETAILS SUR 2004 – 2011 : MAITRE DE CONFERENCES	14
1.5.1. Evolution dans le poste	14
1.5.1.1. Reclassement	14
1.5.1.2. CRCT	14
1.5.1.3. Réseau CMDO+	14
1.5.2. Responsabilités thématiques dans le groupe de recherche	14
1.5.3. Activités contractuelles	15
1.5.4. Collaborations	16
1.5.4.1. Collaborations académiques	16
1.5.4.2. Collaborations industrielles	16
1.5.5. Responsabilités collectives et scientifiques	16
1.5.5.1. Organisation de conférences	16
1.5.5.2. Réseaux scientifiques	17
1.5.5.3. Comités de lecture	17
1.5.5.4. Vie universitaire	17
1.5.5.5. Expertises	17
1.5.5.6. Jurys	18
1.5.6. Prix	18
2. LISTE DES TRAVAUX.....	19
2.1. REVUES INTERNATIONALES AVEC COMITE DE LECTURE	19
2.2. CHAPITRES DE LIVRES	21
2.3. CONFERENCES INVITEES	21
2.4. ACTES DE CONFERENCES INTERNATIONALES	21
2.5. CONFERENCES INTERNATIONALES SANS ACTES	23

2.6.	CONFERENCES NATIONALES ET FORMATIONS CNRS.....	24
2.7.	JOURNAUX TECHNIQUES, JOURNAUX DE VULGARISATION	25
2.8.	RAPPORTS DE PROJETS	25
2.9.	MEMOIRES	26
3.	ACTIVITES D'ENCADREMENT	27
3.1.	2000 – 2004 INGENIEUR R&D.....	27
3.1.1.	<i>Encadrement de Post-docs</i>	<i>27</i>
3.1.2.	<i>Encadrement d'ingénieurs R&D.....</i>	<i>27</i>
3.1.3.	<i>Encadrement de stagiaires</i>	<i>27</i>
3.2.	2004 – 2011 MAITRE DE CONFERENCES.....	27
3.2.1.	<i>Encadrement de thèses</i>	<i>27</i>
3.2.2.	<i>Encadrement d'ingénieurs R&D.....</i>	<i>29</i>
3.2.3.	<i>Encadrement de stagiaires</i>	<i>29</i>
4.	ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT	31
4.1.	SYNTHESE DES ENSEIGNEMENTS 2004 - 2012.....	31
4.2.	DETAIL DES ENSEIGNEMENTS	31
4.3.	RESPONSABILITES PEDAGOGIQUES	33
5.	ACTIVITES DE RECHERCHE.....	35
5.1.	2000 – 2004 : INGENIEUR RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT, SYNOVA S.A. (CH)	35
5.1.1.	<i>Contexte et description générale.....</i>	<i>35</i>
5.1.1.1.	Principe du couplage entre le jet d'eau et le laser	35
5.1.1.2.	Les thèmes de recherche	36
5.1.1.3.	La réalisation du couplage dans les machines.....	36
5.1.2.	<i>Recherche sur la stabilité et la miniaturisation du jet d'eau</i>	<i>38</i>
5.1.2.1.	Calculs théoriques - étude paramétrique	38
5.1.2.2.	Vérification expérimentale des calculs	39
5.1.2.3.	Mesures de la longueur intacte du jet.....	41
5.1.2.4.	Fabrication de buses en silice fondue.....	44
5.1.3.	<i>Recherche sur les interactions entre le laser et la fibre à jet d'eau.....</i>	<i>46</i>
5.1.3.1.	Structure de modes	46
5.1.3.2.	Effet Raman stimulé.....	49
5.1.4.	<i>Recherche sur le mécanisme de découpe</i>	<i>52</i>
5.1.4.1.	Zone affectée par la chaleur dans du silicium.....	52
5.1.4.2.	Découpe de métaux fins	57
5.1.5.	<i>Collaborations.....</i>	<i>58</i>
5.2.	2004 – 2011 : MAITRE DE CONFERENCES INSTITUT FRESNEL, MARSEILLE (F)	59
5.2.1.	<i>Contexte et description générale.....</i>	<i>59</i>
5.2.1.1.	Historique et définition de l'endommagement laser	59
5.2.1.2.	Résumé des procédures de mesures d'endommagement laser.....	60
5.2.2.	<i>Endommagement laser dans les cristaux non linéaires</i>	<i>63</i>
5.2.2.1.	Métrologie de l'endommagement laser dans les cristaux non linéaires.....	63
5.2.2.1.a.	Aberrations lors de la focalisation.....	64
5.2.2.1.b.	Taille des endommagements en fonction de la focalisation.....	67
5.2.2.1.c.	Les intervalles de confiance pour des mesures de probabilité	69

5.2.2.1.d. Le fit de mesures de probabilité	70
5.2.2.1.e. L'estimation des effets d'autofocalisation	71
5.2.2.1.f. Résumé et conclusions	74
5.2.2.2. L'anisotropie du mécanisme d'endommagement dans KTP, RTP et LBO ..	75
5.2.2.2.a. Remarques sur la notation employée	75
5.2.2.2.b. Mesures en fonction de la polarisation et de la direction de propagation de la lumière	75
5.2.2.2.c. Dépendance à l'égard de la polarisation	77
5.2.2.2.d. Dépendance à l'égard de la direction de propagation	78
5.2.2.3. Effets multi-pulses lors des tests d'endommagement	78
5.2.2.4. La coopérativité du mécanisme d'endommagement lors de la conversion de fréquence	81
5.2.2.5. L'influence de la qualité de la croissance cristalline sur l'endommagement dans KTP et RTP	84
5.2.2.6. Le mécanisme d'endommagement dans KTP et RTP	86
5.2.2.6.a. Comparaison à l'endommagement collaboratif	88
5.2.2.6.b. Comparaison à l'anisotropie en polarisation	89
5.2.2.6.c. Comparaison aux autres observations	90
5.2.2.6.d. Résumé et remarques sur le modèle proposé	91
5.2.3. Analyses non destructives liées à l'endommagement laser	92
5.2.3.1. Couches minces en oxyde d'hafnium (HfO ₂)	92
5.2.3.1.a. Connaissances préalables	92
5.2.3.1.b. Observation de différents types de défauts (couche DIBS)	95
5.2.3.1.c. Réponse en luminescence et méthode de dépôt	96
5.2.3.1.d. Corrélations possibles pour l'EBD	97
5.2.3.1.e. La question de l'interface	99
5.2.3.2. Cristaux non-linéaires de KH ₂ PO ₄ (KDP)	99
5.2.3.2.a. Quelques mots sur le matériau	99
5.2.3.2.b. La luminescence des deux secteurs de croissance	100
5.2.3.2.c. Evolution du niveau de luminescence	100
5.2.3.2.d. Corrélations luminescence - endommagement laser	101
5.2.3.2.e. Excitation de la luminescence à 355 nm	102
5.2.4. Collaborations	104
5.2.4.1. Collaborations industrielles	104
5.2.4.2. Collaborations académiques	104
6. PROJET SCIENTIFIQUE	105
6.1. CRISTAUX NON LINEAIRES	106
6.2. « PRECURSEURS INDUITS » ET « TESTS MULTI PULSES »	107
6.3. « MATERIAUX MICRO ET NANOSTRUCTURES »	108
6.3.1. Composants diffractifs en relief	108
6.3.2. Composants diffractifs en volume	108
7. BIBLIOGRAPHIE	110
ANNEXE 1 : LISTE DES ACRONYMES	117
ANNEXE 2 : SELECTION DE QUELQUES PUBLICATIONS	119

1. CURRICULUM VITAE DETAILLE

Nom, Prénoms : WAGNER, Frank, Rüdiger
Date de naissance : 19/08/1970
Situation de Famille : Marié, 2 enfants

Grade : Maître de Conférences
Section CNU : 30
Etablissement : Aix-Marseille Université



1.1. Diplômes

- 12/2000 Docteur ès Sciences**
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse).
Titre de la thèse : « Scanning excimer laser ablation of poly(ethylene terephthalate) (PET) and its application to rapid prototyping of channels for microfluidics ».
- 1/1997 « Diplom - Physiker » (Master en Physique)**
Georg-August-Universität Göttingen (Allemagne).
Mention: très bien, titre du mémoire : « Erzeugung durchstimmbarer Femtosekundenpulse mit einem GVD-kompensierten OPV »
(« Génération de pulses femtosecondes accordables en longueur d'onde par un générateur optique paramétrique compensé en dispersion de vitesse de groupe »)

1.2. Déroulement de carrière

- 9/2004 – à ce jour Maître de conférences**
Institut Fresnel UMR7249,
Université d'Aix-Marseille (France).
Endommagement laser de matériaux pour l'optique.
- 9/2000 – 8/2004 Ingénieur Recherche et Développement**
Synova S.A., Ecublens (Suisse).
Micro-usinage par laser guidé dans un jet d'eau.
- 8/1997 – 8/2000 Doctorant - Assistant scientifique**
Institut d'Optique Appliquée
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse).
Préparation d'une thèse au Laboratoire d'Optique Appliquée et enseignement au Département de Microtechnique.
Ablation de polymères par laser excimer, modification de surfaces, mouillabilité, méthodes d'analyse de surfaces, micro fluidique.

- 3/1997 – 6/1997** « **Wissenschaftlicher Mitarbeiter** » (**Employé scientifique**) à 50%
Laser Laboratorium Göttingen e.V., (Allemagne).
Rédaction d'une publication et montage de lasers pour la vente.
- 6/1995 – 1/1997** « **Diplomarbeit** » (**18 mois de stage de fin d'étude en laboratoire**)
Laser Laboratorium Göttingen e.V. (Allemagne).
Optique non-linéaire, amplificateur paramétrique optique, impulsions femto-secondes, dispersion de vitesse de groupe.
- 9/1993 – 6/1995** **Etudes avancées en physique**
Georg-August-Universität Göttingen (Allemagne).
Spécialisation en optique, physique ondulatoire et chimie physique.
- 8/1992 – 8/1993** **Année de coopération au Cameroun**
Efok (Cameroun).
Enseignement des Mathématiques et de l'Allemand (en collège et lycée)
- 9/1989 – 7/1992** **Etudes de base en physique**
Georg-August-Universität Göttingen (Allemagne).
- 6/1988 – 8/1989** **Service militaire obligatoire**
Engstingen (Allemagne).
- 5/1988** « **Abitur** » (**Baccalauréat**)
Otto-Hahn-Gymnasium Böblingen (Allemagne).
Matières approfondies : Mathématiques et Physique.

1.3. Mobilité géographique et thématique

Entre mon travail de fin d'études (1997) et mon poste de Maître de Conférences actuel, j'ai changé à trois reprises de sujet de recherche et de lieu de travail. Cette gestion de carrière active de ma part s'explique en grande partie par une envie de découverte et d'apprentissage. Chaque étape de mon parcours professionnel m'a ainsi permis d'élargir mon champ de compétences tout en gardant comme ligne directrice de mes activités de recherche l'interaction lumière-matière soumise à de hautes puissances lumineuses. Ce paragraphe décrit les différentes étapes de mon parcours, tout en évitant les redondances avec la section 5, où les deux dernières étapes sont présentées plus en détail.

1.3.1. « Diplomarbeit »

Mes activités de recherche sur la thématique interaction lumière-matière ont débuté avec mon « Diplomarbeit », travail de fin d'études que j'ai effectué au Laser-Laboratorium Göttingen (LLG), un institut de recherche entretenant des liens étroits avec la Georg-August-Universität et l'Institut Max-Planck (pour « Biophysical Chemistry »), tous deux aussi localisés à Göttingen (Allemagne). Ce travail de fin d'études, plus ou moins équivalent à un DEA français en termes de diplôme, consiste en un stage de 18 mois de travail en laboratoire, que j'ai effectué dans le groupe des *lasers à impulsions ultracourtes*.

J'y ai appris le « *métier de chercheur* » et d'expérimentateur en optique grâce à l'encadrement du Dr. Peter SIMON que je voudrais remercier à cette occasion. Sous sa direction et celle de Matthias FEUERHAKE, j'ai monté une chaîne de lasers à colorant

émettant des pulses énergétiques de 55 fs à 452 nm. J'ai ensuite utilisé ce système pour mettre en œuvre une méthode de compensation de la dispersion de la vitesse de groupe dans un cristal non linéaire de BBO (baryum beta borate) servant d'amplificateur paramétrique. Un modèle que j'ai implémenté en Delphi (Turbo Pascal) a permis de comprendre les résultats expérimentaux en détail. Après mon examen de fin d'études, j'ai été embauché pendant 4 mois supplémentaires à mi-temps au LLG, ce qui m'a permis d'apprendre à rédiger et soumettre une publication scientifique et de chercher un poste de doctorant.

(Publications : revues internationales [20], mémoire [2])

1.3.2. Thèse de doctorat

J'ai ensuite choisi d'effectuer ma thèse de doctorat à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) en Suisse. Le cadre administratif était celui de la création d'un nouveau groupe de recherche au sein de l'Institut d'Optique Appliquée, le « Material Ablation and Deposition » Group, sous la direction du Pr Patrik HOFFMANN, dont j'ai été le premier doctorant. Le sujet de thèse était pluridisciplinaire, en collaboration étroite avec des chimistes du Laboratoire d'Electrochimie, et incluait d'avantage de sciences des matériaux que d'optique.

Ma thèse visait à la réalisation de canaux micrométriques par ablation laser UV dans des polymères, en vue d'applications micro-fluidiques (« *lab on a chip* »).

J'ai participé à l'installation du banc optique dans une salle blanche de classe 100, permettant l'usinage de polymère par ablation avec un laser excimère ArF. J'ai aussi construit une chambre à vide permettant de réaliser des ablations sous diverses atmosphères gazeuses.

Les canaux ablatés étaient utilisés pour le prototypage de circuits micro fluidiques dans du polyéthylène téréphtalate (PET) en vue du développement de « bio-chips » à séparation électrophorétique. Ma recherche portait plus précisément sur les propriétés de surface des canaux obtenues après ablation, paramètres importants pour la séparation par électrophorèse et qui dépendent fortement des paramètres d'ablation choisis. J'ai étudié en détail la micro/nano-rugosité, la composition chimique et la polarité des surfaces (potentiel zêta). En plus des expériences, le travail incluait aussi une composante de modélisation pour relier la vitesse du flux électrophorétique aux potentiels zêta des différentes surfaces des canaux. Outre l'aspect recherche qui m'a fait découvrir le travail en salle blanche, les microscopes électroniques (MEB et MET), les analyses (XPS, AFM, etc...), j'ai appris pendant ce doctorat comment communiquer de manière efficace avec les différents interlocuteurs d'un projet pluridisciplinaire.

(Publications : revues internationales [15-17, 19], conférences internationales avec actes [23], conférences internationales sans actes [5-7], conférences nationales et formations CNRS [11-12], mémoires [1])

Pendant ma thèse, j'ai également participé à l'activité « dépôt de couches minces de TiO_2 », autre thématique de recherche qui démarrait dans le groupe. Le but du projet était de déposer des couches minces de TiO_2 nano-poreux et avec la bonne phase cristalline sur des substrats polymères en vue d'applications photovoltaïques. La méthode choisie dans notre groupe était le dépôt chimique assisté en phase vapeur induit par la lumière (*Light Induced Chemical Vapour Deposition, LICVD*). Concernant ce projet, j'ai réalisé l'installation du montage optique initial, la maintenance du laser excimère, mais surtout d'un point de vue scientifique, j'ai réalisé un programme de modélisation thermique évaluant de manière

numérique l'élévation de température induite par l'irradiation laser lors du processus de dépôt. Ma participation à ce projet m'a permis d'acquérir une culture en couche minces, en particulier en ce qui concerne leur caractérisation physico-chimique.

(Publications : revues internationales [10, 12, 18], conférences internationales avec actes [17])

En plus de ces activités scientifiques, j'avais des activités contractuelles diverses, dites « d'assistantat », pendant ces trois années à l'EPFL :

La participation à l'enseignement de l'optique aux ingénieurs micro-techniciens, ce qui incluait l'encadrement de TP, de TD, et de divers stages.

La gestion de petits projets pour des industriels, dont le plus conséquent était celui avec l'entreprise Braun Medical S.A. qui portait sur le perçage de trous micrométriques dans des sachets pour solutions médicales (durée un an, encadrement d'un stagiaire de fin d'études de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (ESPCI, Paris)).

La responsabilité de la gestion du stock de bouteilles de gaz de l'Institut. Les gaz servaient au fonctionnement des lasers excimères, au fonctionnement des équipements de dépôt de couches minces et comme gaz de purge pour différentes expériences.

1.3.3. Recherche industrielle : Ingénieur R&D

Après ma thèse en 2000, j'ai rejoint, en tant qu'ingénieur recherche et développement, l'entreprise Synova S.A. (<http://www.synova.ch/>), une spin-off de l'institut dans lequel j'ai préparé ma thèse et qui, fondée en 1997, comptait à l'époque tout juste cinq personnes. Synova S.A. s'est développée en s'appuyant sur un brevet qui protège le procédé de guidage d'un faisceau laser dans un jet d'eau micrométrique. Elle produit des machines de micro-usinage laser dont la technologie est basée sur ce principe du laser guidé par un jet d'eau. Ses machines trouvent leur application dans la découpe ou plus généralement l'usinage de matériaux cassants (céramiques, silicium fin, ...) ou de matériaux sensibles à la chaleur (feuilles de métal fines, alliages à mémoire de forme, ...).

Ma recherche, effectuée majoritairement au sein de projets entreprise-université, portait sur le mécanisme d'ablation, la zone influencée par la chaleur dans la pièce usinée et la génération du jet d'eau micrométrique. Ce poste m'a permis de mettre en œuvre les connaissances en micro-usinage que j'avais acquises pendant ma thèse, dans un environnement très stimulant et assez exigeant. La particularité de la recherche soumise aux contraintes imposées par le cadre industriel, la découverte des relations avec les fournisseurs et les clients, tous deux internationaux, et très vite la gestion qui m'incombait d'une équipe de 5 personnes, ont également été des points fort intéressants. Mais, avec les années, au fur à mesure que Synova S.A. grandissait pour atteindre environ 30 employés en 2003, mon poste perdait de plus en plus ses aspects de recherche pour évoluer vers un poste de management pur, ce qui m'a motivé pour chercher un autre emploi, me permettant de nouveau de mener des activités de recherche. Un résumé de mes activités de recherche à Synova S.A. est présenté en section 5.1.

(Publications : revues internationales [11, 13-14], conférences invitées [6-7], conférences internationales avec actes [14-16, 18-22], conférences internationales sans actes [4], journaux de vulgarisation [1-5], nombreux rapports de projets)

1.3.4. Recherche académique : Maître de Conférences

Ayant obtenu la qualification aux fonctions de Maître de Conférences en sections 28 et 63 en 2001, j'ai décidé de postuler en France pour ce type de poste en mai 2004. Depuis septembre 2004, j'occupe ainsi un poste de Maître de Conférences à l'Université d'Aix-Marseille et mes activités de recherche s'inscrivent dans les thématiques du groupe « Milieux Aléatoires et Photonique de Puissance » (MAP²), dirigé par le Pr. Mireille COMMANDRÉ, de l'*Institut Fresnel Marseille*. Ma recherche porte aujourd'hui sur l'endommagement laser dans des matériaux optiques, en particulier les cristaux non-linéaires, et le développement de méthodes non destructives pour évaluer la résistance au flux laser de matériaux optiques.

J'ai retrouvé dans ce poste l'opportunité de conduire des travaux de recherche fondamentale sur des sujets qui me tiennent à cœur, tout en travaillant dans un domaine appliqué ayant des retombées industrielles directes. Un résumé de mes travaux effectués à l'Institut Fresnel est présenté en section 5.2.

(Publications : revues internationales [1-9], chapitres de livres [1], conférences invitées [1-5], conférences internationales avec actes [1-13], conférences internationales sans actes [1-3], conférences nationales et formations CNRS [1-10], rapports de projets [1-9])

Pour résumer en quelques mots mon cheminement professionnel, ma formation de base large en tant que physicien m'a permis d'aborder l'interaction laser-matière en connexion avec différents domaines dans lesquels est appliqué cet outil fantastique qu'est la lumière.

1.4. Détails sur 2000 – 2004 : Ingénieur R&D

1.4.1. Evolution de mon poste

L'évolution de mes activités s'est déroulée de manière continue bien qu'à un moment donné la dénomination de mon poste aie changé d'« Ingénieur R&D » en « Responsable du groupe R&D du procédé ». Au début, mes activités comportaient encore une importante composante de travail expérimental qui, lors de la croissance de l'entreprise, s'est perdue de plus en plus. Le poste s'est ainsi transformé petit à petit en poste de gestion d'équipe ce qui m'a motivé à candidater sur des postes de recherche académique.

1.4.2. Responsabilités thématiques dans le groupe de recherche

Ma tâche principale chez Synova S.A. (<http://www.synova.ch>) était de faire de la recherche sur le procédé de découpe de matériaux par « laser guidé par jet d'eau », pour améliorer les machines commercialisées par l'entreprise et mettre en évidence de nouvelles applications.

Cette recherche s'est en grande partie articulée autour de la collaboration avec deux laboratoires de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL, Suisse), à savoir le Laboratoire d'Optique Appliquée et le Laboratoire de Mécanique des Fluides, par le biais de 2 projets de recherche que j'ai montés et qui ont été soumis à et acceptés par la « Commission pour la Technologie et l'Innovation » (CTI) Suisse (<http://www.bbt.admin.ch/kti/index.html?lang=fr>). Les références de ces projets, ainsi que leurs budgets et leurs durées sont résumés au paragraphe 1.4.3.

Par la suite, j'ai coordonné les travaux dans le cadre de ces projets, j'ai encadré les personnels, j'ai réalisé une partie des expériences, j'ai rédigé les rapports et j'ai assuré le lien entre la direction de Synova et les laboratoires académiques.

En tant que responsable de la R&D du procédé, j'ai aussi rempli de multiples tâches liées aux projets de développement technologique des machines qui étaient conduits en parallèle des projets CTI :

- Qualification de nouvelles technologies en vue de leur intégration dans les machines de découpe (lasers à fibre, lasers doublés et triplés en fréquence, pompes miniatures avec pression variable et stabilisée, fabrication de buses à eau micrométriques par lithographie sur silice).
- Prospection de nouvelles applications pour la découpe laser guidée par jet d'eau, et caractérisation détaillée des échantillons coupés en vue d'une comparaison avec les technologies concurrentes (en termes de zone affectée par la chaleur, résistance à la cassure...).
- Gestion des essais de découpe non-standard pour les clients.

1.4.3. Activités contractuelles

- Responsable du projet CTI n° N5314.3 KTS entre Synova SA, le Laboratoire d'Optique Appliquée (LOA) de l'EPFL et le Laboratoire de Mécanique des Fluides (LMF) de l'EPFL : « *Street width reduction for water jet guided laser dicing* » (2001/2003). Budget total : 1'100 k€.
- Responsable du projet CTI n° 6654.1 NMS-NM entre Synova SA, le Laboratoire d'Optique Appliquée (LOA) de l'EPFL et le Laboratoire de Mécanique des Fluides (LMF) de l'EPFL :

« *Micro jet perturbation reduction by etched high-pressure nozzles aiming reduction of street-width in chip-singulation by water-jet guided laser cutting* » (2003/2004). Budget total : 360 k€

1.4.4. Collaborations

En parallèle des projets de recherche à proprement parler, nous avons cultivé des collaborations privilégiées avec certains de nos fournisseurs, qui ont finalement donné lieu à de petits projets de R&D. On peut ainsi citer:

- Les fournisseurs laser avec lesquels nous avons « customisé » des lasers satisfaisant les besoins de notre procédé un peu particulier : Trumpf (Allemagne), Quantronix (Etats-Unis), Lee Laser (Etats-Unis), IPG (Allemagne).
D'autres fournisseurs laser nous ont laissé tester leurs appareils standard afin de déterminer leur potentiel dans notre procédé : Lightwave Technologies (Etats-Unis), Lambda Physik (Allemagne), JenOptik (Allemagne), Coherent (France) et Spectra Lasers (Angleterre).
- Une mini-pompe à eau générant jusqu'à 1000 bars sans fluctuations de pression a été développée avec Techlab GmbH (Allemagne). Je suis convaincu que cette pompe a entre temps dû remplacer définitivement les grandes pompes adaptées à la découpe par jet d'eau que nous avons utilisées auparavant faute de mieux, et dont seule une fraction du flux était utile si la pompe alimentait une seule machine de découpe.
- Finalement, je ne peux pas omettre de mentionner également les fabricants de buses en diamant pour la génération de jets d'eau laminaires de diamètre 30 micromètres, qui ont fait de gros efforts pour comprendre et satisfaire les besoins de Synova : Sugino Corp (Japon) et Gardella SARL (Italie).

1.4.5. Responsabilités collectives et scientifiques

1.4.5.1. Représentation de l'entreprise

J'ai participé à de nombreuses foires technologiques internationales afin de représenter l'entreprise (telles que LASER (Munich), PRODUCTRONIKA (Munich), EMO (Hanovre),...).

1.4.5.2. Jurys

- Membre externe d'un jury d'ingéniorat en Microtechnique (EPFL, Suisse) :
M. Felix Reinert: *Heat affected zone in function of pulse length in laser cutting with a Nd :YAG laser*, 2/2003
- Membre externe d'un jury d'ingéniorat en Microtechnique (EPFL, Suisse) :
M. Xavier Schwab: *Montage d'un objectif de Schwarzschild sur une ligne excimère à 193nm*, 2/2002

1.5. Détails sur 2004 – 2011 : Maître de Conférences

1.5.1. Evolution dans le poste

1.5.1.1. Reclassement

A la fin de mon année de stage en 2005, j'ai demandé un reclassement compte tenu de mon expérience professionnelle. En vertu des règles en vigueur en 2005, j'ai donc été promu à l'échelon 3 (44 mois d'ancienneté due au reclassement). En vertu des règles actuelles, le résultat aurait été l'échelon 4 (70 mois d'ancienneté due au reclassement).

1.5.1.2. CRCT

En 2008 / 2009, j'ai obtenu un Congé pour Recherche ou Conversion Thématique (CRCT) d'un semestre pour réaliser le projet « Tenue au flux laser de cristaux non-linéaires en régime nano à femto seconde ». J'ai donc pu intensifier mes activités de recherche pendant cette période. Une bonne partie des publications RICL a été rédigée pendant le CRCT et mon implication dans le réseau CMDO+ du CNRS a également débuté à cette période.

1.5.1.3. Réseau CMDO+

J'ai été sollicité comme membre du comité scientifique des Journées Nationales des Cristaux pour l'Optique (JNCO) 2009. J'ai en particulier organisé la session « Endommagement, défauts dans les matériaux » du 2 au 4 décembre 2009 à Ecully. Il m'a ensuite été proposé de rejoindre le comité de pilotage du réseau CNRS « Cristaux Massifs, Micro-nano-structures et Dispositifs pour l'Optique » (CMDO+).

1.5.2. Responsabilités thématiques dans le groupe de recherche

Au sein de l'équipe MAP² (« Milieux Aléatoires et Photonique de Puissance »), je suis :

- responsable de la thématique

« Endommagement laser dans les cristaux non linéaires »

qui implique 3 Professeurs et 1 Maître de Conférences. La thèse d'Anne Hildenbrand, une partie de la thèse d'Alessandra Ciapponi et le post-doctorat CNRS de Stéphanie Palmier d'un an sont également à rattacher à ce sujet.

Sont à attribuer à cette thématique à ce jour : 7 publications dans des revues internationales, un chapitre de livre, une conférence invitée, 7 conférences internationales avec actes, 5 conférences nationales ou formations CNRS, 7 contrats industriels et les rapports associés, ainsi que 4 stages.

- responsable de la thématique

« Tenue au flux de composants et matériaux micro- et nanostructurés »

qui implique 2 Professeurs et 2 Maîtres de Conférences. Une partie de la thèse de Xinghai Fu, le post-doctorat de Guillaume Demésy et l'année d'alternance en M1 de Romain Burla sont également à rattacher à ce sujet.

Sont à attribuer à cette thématique à ce jour : 1 publication dans une revue internationale, 1 conférence internationale avec actes, 1 conférence internationale sans actes, ainsi qu'un stage. Dans le cadre de cette thématique, un financement FEDER a été obtenu pour l'achat d'un laser à fibre continu de puissance 200 W.

1.5.3. Activités contractuelles

Responsable de 10 contrats (174.2 k€), co-responsable de 4 contrats

Les travaux de recherche effectués dans notre groupe répondent à des problématiques concrètes auxquelles sont confrontées, d'une part les entreprises qui produisent des composants pour l'optique de puissance, et d'autre part les entreprises réalisant des projets qui impliquent de l'optique de puissance. Ceci donne donc lieu à des projets de collaboration entreprise-université. J'ai ainsi géré au cours des derniers 8 ans plusieurs contrats d'études avec des entreprises de ces deux secteurs.

S'ajoutent à ces contrats des projets d'expertise plus générale en optique (voir par exemple le contrat 2009 / 2010 « Particules piégées »).

La liste de contrats ci-dessous n'inclut pas les collaborations qui se font dans le cadre d'un financement de thèse, par exemple, et qui s'étalent en général sur des durées plus longues.

- 1) Responsable du contrat avec le CNES (Centre National d'Etudes Spatiales, Toulouse) : « Etude de la contamination induite par laser » (2011/2012). Budget total : 50 k€
- 2) Responsable du contrat avec CILAS Marseille (Aubagne) : « Mesures d'endommagement laser d'un empilement métal / multi-diélectrique » (2012).
- 3) Responsable du contrat avec la Société PrimVerre (Montpellier) : « Mesures au microscope confocal » (2011/2012).
- 4) Responsable du contrat avec CILAS Marseille (Aubagne) : « Mesures d'endommagement laser du traitement d'une séparatrice » (2011).
- 5) Responsable du contrat avec la Société PrimVerre (Montpellier) (sous-traitant du CEA / CESTA (Le Barp) : « Analyse aérogels 2010 » (2010). Budget total : 16.5 k€
- 6) *Co-responsable* du contrat avec le CEA / RIPAULT (Tours) : « Caractérisation des défauts précurseurs de l'endommagement laser dans les cristaux de (D)KDP » (2010). Budget total : 20 k€
- 7) Responsable du contrat avec le CEA / CESTA (Le Barp) : « Détermination de position et taille de particules piégées dans des aérogels en vue de la détermination des distributions de vitesse » (2009/2010). Budget total : 18 k€
- 8) *Co-responsable* du contrat avec le CEA / Ripault (Tours) : « Diagnostic non-destructif des mécanismes d'endommagement dans le KDP et le DKDP » (2008/2009). Budget total : 20 k€
- 9) *Co-responsable* du contrat avec le CEA/Ripault (Tours) : « Etude de l'endommagement dans les cristaux de KDP pour l'application Laser Mégajoule » (2007/2008).
- 10) Responsable du contrat avec CRISTAL LASER (Messein) : « Etude de tenue au flux de couches minces sur KTP » (2007/2008).
- 11) *Co-responsable* du contrat avec CILAS Marseille (Aubagne) : « Mesures des seuils d'endommagement laser de couches minces antireflet à base d'hafnium » (2008/2009).
- 12) Responsable de contrat avec THALES LASER (Corbeville) : « Qualification CHEMCAM et complément levée de risques » (2006/2007). Budget total : 18.1 k€

13) Responsable de contrat avec THALES LASER (Corbeville) : « Etude expérimentale de l'endommagement laser des cristaux du laser CHEMCAM » (2005/2006).

Budget total : 61.2 k€

14) Responsable de contrat avec le CNES (Centre National d'Etudes Spatiales, Toulouse) : « Literature study on the laser damage risk for the CHEMCAM laser components » (2004/2005). Budget total : 8 k€

1.5.4. Collaborations

1.5.4.1. Collaborations académiques

Du côté académique, je suis responsable d'une collaboration avec le LZH (Laser Zentrum Hannover, Allemagne) avec qui nous travaillons sur des questions relatives à l'*endommagement multi-pulse* d'une part et la *génération de précurseurs d'endommagement* dans les couches minces sous irradiation UV d'autre part. Dans le cadre de cette collaboration j'ai monté un dossier pour le programme d'échange de l'EGIDE (maintenant Campus France). Ce projet PROCOPE, qui a été accordé pour 2012/13, nous permet de nous rencontrer deux fois par an avec nos partenaires afin d'effectuer des réunions de projets détaillés.

Les collaborations avec le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES, Toulouse) et les différents centres du Commissariat à l'Energie Atomique (« CEA CESTA » Le Barp et « CEA Le Ripault » Tours) sont à associer aux collaborations académiques dans le sens que les projets tournent autour d'études systématiques ce qui n'est pas le cas pour les collaborations industrielles.

1.5.4.2. Collaborations industrielles

A citer sont du côté « synthèse de matériaux pour l'optique » :

- La Société CRISTAL LASER (Messein)
- La CILAS Marseille (Aubagne)

Et du côté « réalisations de projets en optique de puissance » :

- THALES LASER (Corbeville)

1.5.5. Responsabilités collectives et scientifiques

1.5.5.1. Organisation de conférences

Optique Marseille 2011

Membre du **comité local d'organisation** de la conférence « Optique Marseille 2011 ». Cette conférence a réuni les quatre conférences nationales COLOQ, HORIZONS, JNOG et JNCO en un même lieu et le nombre de participants avoisinait 500 personnes.

JNCO 2011

Pour la conférence JNCO 2011, je faisais partie du **comité scientifique** et j'étais coresponsable de la session « Endommagement, défauts dans les matériaux ».

Journée thématique du réseau CMDO+

Les 14 et 15 octobre 2010, j'ai organisé à l'Institut Fresnel une « journée thématique » du réseau CMDO+ sur le sujet : « Endommagement laser : processus mis en jeu, techniques de caractérisation et modèles. » (<http://cmdo.in2p3.fr/spip.php?article171>).

JNCO 2009

J'ai été sollicité pour devenir membre du **comité scientifique** des Journées Nationales des Cristaux pour l'Optique (JNCO) 2009. J'y ai en particulier organisé la session « Endommagement, défauts dans les matériaux », du 2 au 4 décembre 2009 à Ecully. (<http://cmdo.cnrs.fr/spip.php?article170>).

1.5.5.2. Réseaux scientifiques

Depuis décembre 2009, je suis membre du comité de pilotage du réseau CNRS « Cristaux Massifs, Micro-nano-structures et Dispositifs pour l'Optique » (CMDO+).

1.5.5.3. Comités de lecture

Je suis membre permanent des comités de lecture pour les journaux suivants:

Optics Express
Applied Optics
Journal of the Optical Society of America B
Optics Communications
Optical Engineering
Optical Materials
Applied Surface Science

1.5.5.4. Vie universitaire

- Co-responsable des stages du Master Instrumentation Optique et Lasers (IOL), Aix-Marseille Université (2006 – 2012).
- Membre du Comité d'Hygiène et de Sécurité (CHS) de l'Institut Fresnel en tant que « Conseiller en Sécurité Laser » (2011-2012).
- Membre élu du Conseil de Département « Sciences de la Matière » de l'Université Paul Cézanne (Aix-Marseille III) (2008-2011).
- Membre élu de la Commission de Spécialistes sections 29/30 de l'Université Paul Cézanne (Aix-Marseille III) (2008).

1.5.5.5. Expertises

- En 2005, j'ai été sollicité par Thales Laser pour développer le protocole de qualification en endommagement laser des optiques du laser de l'instrument CHEMCAM (NASA, Mars Science Laboratory).
- En 2010, j'ai de nouveau été sollicité pour la qualification des optiques d'un instrument spatial similaire (ATLID / ESA Earthcare program) par Astrium France et SELEX Galileo S.p.A (Italie). Nous n'avons cependant pas répondu à cet appel d'offre afin de pouvoir consacrer plus de temps à nos activités de recherche.

- En 2011, j'ai gardé le contact avec SELEX Galileo et leur ai donné des conseils concernant la définition de leur programme de test d'endommagement laser multi-longueur d'onde dans les cristaux non-linéaires de LBO.

1.5.5.6. Jurys

J'ai été membre externe d'un jury d'Ingéniorat en Microtechnique (à l'EPFL, Suisse), concernant le travail de M. Yves Burri, intitulé « Modification of the wetting properties of polymers by excimer laser surface micro-machining », en février 2005. (Cette invitation en tant qu'expert était liée aux travaux que j'avais menés dans le cadre de mon doctorat.)

1.5.6. Prix

Lauréat du prix du meilleur poster (*best poster award*) à la conférence internationale *Laser-Induced Damage in Optical Materials*, Boulder, Co, Etats-Unis, 2007: A. Hildenbrand, F. R. Wagner^{*}, H. Akhouayri, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "Laser damage metrology in biaxial nonlinear crystals using different test beams".

2. LISTE DES TRAVAUX

86 publications au total dont :

- 20 articles dans des revues internationales à comité de lecture (dont 8 en premier auteur)
- 1 chapitre de livre
- 7 conférences invitées avec actes (dont 4 *internationales*),
- 23 actes de conférences internationales (dont le **prix du meilleur poster** à la conférence « Laser-Induced Damage in Optical Materials 2007 »),
- 7 conférences internationales *sans actes*
- 12 conférences nationales et formations CNRS,
- 5 articles dans des journaux techniques / journaux de vulgarisation,
- 9 rapports de projets
- 2 mémoires.

2.1. Revues internationales avec comité de lecture

- F. R. Wagner, A. Hildenbrand, L. Gallais, H. Akhouayri, M. Commandré, and J.-Y. Natoli, "*Statistical Interpretation of Multiple Pulse Laser Damage Measurements in Potassium Titanyl Phosphate and the Damage Initiation Mechanism*", Optical Engineering **in press** (2012).
- [1] F. R. Wagner, G. Duchateau, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "*Model for nanosecond laser induced damage in potassium titanyl phosphate crystals*", Applied Physics Letters **99**, pp. 231111 (2011).
- [2] F. R. Wagner, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "*Nanosecond-laser-induced damage in potassium titanyl phosphate: pure 532 nm pumping and frequency conversion situations*", Applied Optics **50**, pp. 4509-4515 (2011).
- [3] F. R. Wagner, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "*Multiple pulse nanosecond laser induced damage study in LiB_3O_5 crystals*", Optics Express **18**, pp. 26791-26798 (2010).
- [4] A. Hildenbrand, F. R. Wagner, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "*Nanosecond laser induced damage in RbTiOPO_4 : The missing influence of crystal quality*", Optics Express **17**, pp. 18263 - 18270 (2009).
- [5] A. Hildenbrand, F. R. Wagner, H. Akhouayri, J.-Y. Natoli, M. Commandré, F. Théodore, and H. Albrecht, "*Laser induced damage investigation at 1064 nm in KTiOPO_4 crystals and its analogy with RbTiOPO_4* ", Applied Optics **48**, pp. 4263-4269 (2009).
- [6] A. Ciapponi, F. R. Wagner, S. Palmier, J.-Y. Natoli, and L. Gallais, "*Study of luminescent defects in hafnia thin films made with different deposition techniques*", Journal of Luminescence **129**, pp. 1786-1789 (2009).

- [7] A. Hildenbrand, F. Wagner, H. Akhouayri, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "Accurate metrology for laser damage measurements in nonlinear crystals", *Optical Engineering* **47**, pp. 083603 (2008). – Ce papier a également été choisi pour le *Virtual Journal of Ultrafast Science*.
- [8] F. R. Wagner, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, M. Commandré, F. Theodore, and H. Albrecht, "Laser induced damage threshold of $RbTiOPO_4$: evidence of polarization dependent anisotropy", *Optics Express* **15**, pp. 13849-13857 (2007).
- [9] L. Gallais, J. Capoulade, F. Wagner, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "Analysis of material modifications induced during laser damage in SiO_2 thin films", *Optics Communications* **272**, pp. 221-226 (2007).
- [10] E. Halary-Wagner, F. R. Wagner, A. Brioude, J. Mugnier, and P. Hoffmann, "Light-induced CVD of titanium dioxide thin films II: Thin film crystallinity", *Chemical Vapor Deposition* **11**, pp. 29-37 (2005).
- [11] P. Couty, F. Wagner, and P. Hoffmann, "Laser coupling with a multimode water-jet waveguide", *Optical Engineering* **44**, pp. 068001 (2005).
- [12] E. Halary-Wagner, F. Wagner, and P. Hoffmann, "Titanium dioxide thin-film deposition on polymer substrate by light induced chemical vapor deposition", *Journal of the Electrochemical Society* **151**, pp. C571-C576 (2004).
- [13] A. Spiegel, N. Vágó, and F. R. Wagner, "High efficiency Raman scattering in micrometer-sized water jets", *Optical Engineering* **43**, pp. 450-454 (2004).
- [14] N. Vágó, A. Spiegel, P. Couty, F. R. Wagner, and B. Richerzhagen, "New technique for high-speed microjet breakup analysis", *Experiments in Fluids* **35**, pp. 303-309 (2003).
- [15] F. Bianchi, F. Wagner, P. Hoffmann, and H. H. Girault, "Electroosmotic flow in composite microchannels and implications in microcapillary electrophoresis systems", *Analytical Chemistry* **73**, pp. 829-836 (2001).
- [16] F. Wagner and P. Hoffmann, "The angle dependence of structure formation on excimer laser ablated ramps in stretched poly(ethylene terephthalate)", *Applied Surface Science* **168**, pp. 158-161 (2000).
- [17] F. Wagner and P. Hoffmann, "Novel structure formation in poly(ethylene terephthalate) by scanning excimer laser ablation", *Applied Surface Science* **154**, pp. 627-632 (2000).
- [18] E. Halary, G. Benvenuti, F. Wagner, and P. Hoffmann, "Light induced chemical vapour deposition of titanium oxide thin films at room temperature", *Applied Surface Science* **154**, pp. 146-151 (2000).
- [19] F. Wagner and P. Hoffmann, "Structure formation in excimer laser ablation of stretched poly(ethylene terephthalate) (PET): the influence of scanning ablation", *Applied Physics A* **69**, pp. S841-S844 (1999).
- [20] F. Wagner, M. Feuerhake, and P. Simon, "Group-velocity-dispersion-compensated femtosecond optical parametric amplifier", *Optical and Quantum Electronics* **29**, pp. 811-818 (1997).

2.2. Chapitres de livres

- [1] A. Hildenbrand and F. R. Wagner, *Materials for lasers (frequency conversion, Q-switching and active materials)*, in "Laser induced damage in optical materials", edited by D. Ristau (Taylor and Francis Books inc., London, 2012 *in press*).

2.3. Conférences invitées

- [1] J.-Y. Natoli, F. Wagner, L. Gallais, and M. Commandré, "Relevance of the choice of diagnostic methods to investigate laser damage resistance in optical material", in Pacific Rim Laser Damage 2011: Optical Materials For High Power Lasers, Shanghai (CN), SPIE **8206**, pp. 82061J (2011).
- [2] J.-Y. Natoli, M. Commandré, L. Gallais, and F. Wagner, "Multiscale analysis: a way to investigate laser damage precursors in materials for high power applications at nanosecond pulse duration", in Annual Symposium on Optical Materials for High Power Lasers, Boulder, CO, SPIE **7842**, pp. 784217 (2010).
- [3] A. Hildenbrand, F. R. Wagner, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "Etude de l'endommagement laser dans les cristaux de LBO (LiB_3O_5) en régime nanoseconde", in Journées Nationales des Cristaux pour l'Optique (JNCO), Valpré, France, CNRS (2009).
- [4] J.-Y. Natoli, F. Wagner, A. Ciapponi, S. Palmier, L. Gallais, and M. Commandré, "Non destructive evaluation on optical components for high power density applications", in Advances in Optical Thin Films III, Glasgow, Scotland, SPIE **7101**, pp. 10118 (2008).
- [5] M. Commandré, J.-Y. Natoli, L. Gallais, F. Wagner, and C. Amra, "Optical characterization in laser damage studies", in Laser-Induced Damage in Optical Materials, Boulder, Co, SPIE **6403**, pp. 64031D (2006).
- [6] F. Wagner, A. Spiegel, and B. Richerzhagen, "Wasserstrahlgeführtes Laserschneiden mit frequenzverdoppelten YAG-Lasern", in Laser in der Elektronik und Feinwerktechnik, Nürnberg, Meisenbach Bamberg pp. 151-161 (2004).
- [7] O. Sibailly, F. Wagner, and B. Richerzhagen, "Laser micromachining in microelectronic industry by water jet guided laser", in LASE 2004, San Jose, SPIE **5339**, pp. DOI: 10.1117/1112.529047 (2004).

2.4. Actes de conférences internationales

- [1] F. Wagner, G. Duchateau, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "On the cooperativeness of nanosecond-laser induced damage during frequency doubling of 1064 nm light in KTiOPO_4 ", in Laser-Induced Damage In Optical Materials: 2011, Boulder, CO, SPIE **8190**, pp. 819023 (2011).
- [2] L. O. Jensen, F. Wagner, M. Mende, C. Gouldieff, H. Blaschke, J.-Y. Natoli, and D. Ristau, "Defect formation in oxide thin films", in Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2011, Boulder, CO, SPIE **8190**, pp. 81900D (2011).

- [3] F. R. Wagner, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "Nanosecond-laser induced damage at 1064nm, 532nm, and 355nm in LiB_3O_5 ", in SPIE Laser Damage, Boulder, Colorado, SPIE **7504**, pp. 7504-7576 (2009).
- [4] A. Ciapponi, F. R. Wagner, J.-Y. Natoli, and B. Bertussi, "Photoluminescence and photothermal deflection measurements in KDP crystals for high power applications", in SPIE Laser Damage, Boulder, Colorado, SPIE **7504**, pp. 7504-7566 (2009).
- [5] B. Bussiere, O. P. Uteza, N. Sanner, M. L. Sentis, G. Riboulet, L. M. Vigroux, M. Commandré, F. Wagner, J.-Y. Natoli, and J.-P. Chambaret, "Laser induced damage of sapphire and titanium doped sapphire crystals under femtosecond to nanosecond laser irradiation", in SPIE Laser Damage, Boulder, Colorado, SPIE **7504**, pp. 7504-7577 (2009).
- [6] F. Wagner, A. Hildenbrand, L. Gallais, H. Akhouayri, M. Commandré, and J.-Y. Natoli, "Statistical interpretation of S-on-1 data and the damage initiation mechanism", in Laser-Induced Damage In Optical Materials 2008, Boulder, Colorado, SPIE **7132**, pp. 71320Y (2008).
- [7] A. Hildenbrand, F. R. Wagner, J.-Y. Natoli, M. Commandré, H. Albrecht, and F. Theodore, "Laser damage investigation in nonlinear crystals: Study of KTiOPO_4 (KTP) and RbTiOPO_4 (RTP) crystals - art. No. 699815", in Solid State Lasers and Amplifiers III, Strasbourg, France, SPIE **6998**, pp. 99815 (2008).
- [8] A. Ciapponi, S. Palmier, F. Wagner, J.-Y. Natoli, H. Piombini, D. Damiani, and B. Bertussi, "Laser induced fluorescence as a tool for the study of laser damage precursors in transparent materials - art. No. 69981e", in Solid State Lasers and Amplifiers III, Strasbourg, France, SPIE **6998**, pp. E9981 (2008).
- [9] F. R. Wagner, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, M. Commandré, F. Théodore, and H. Albrecht, "Laser damage investigation in KTiOPO_4 (KTP) and RbTiOPO_4 (RTP) crystals: Threshold anisotropy and the influence of SHG", in Laser-Induced Damage in Optical Materials, Boulder Colorado, SPIE **6720**, pp. 6720-6754 (2007).
- [10] A. Hildenbrand, F. Wagner, H. Akhouayri, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "Laser damage metrology in biaxial nonlinear crystals using different test beams (best poster award)", in Laser-Induced Damage in Optical Materials, Boulder Colorado, SPIE **6720**, pp. 6720-6744 (2007).
- [11] L. Gallais, F. Wagner, A. Ciapponi, J. Capoulade, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "Analysis of material modifications in HfO_2 laser-damaged thin films", in Optical Interference Coatings 2007, Tuscon, OSA Technical Digest (CD) **paper: FB2**, pp. (2007).
- [12] A. Hildenbrand, F. Wagner, J.-Y. Natoli, M. Commandré, H. Albrecht, and F. Théodore, "Laser damage investigation in RbTiOPO_4 crystals: A study on the anisotropy of the laser induced damage threshold", in Laser-Induced Damage in Optical Materials, Boulder Colorado, SPIE **6403**, pp. 64031W (2006).
- [13] L. Gallais, J. Capoulade, F. Wagner, H. Krol, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "Luminescence, absorption and morphology studies of laser-damage sites in silica glasses and coatings", in Laser-Induced Damage in Optical Materials, Boulder, Co, SPIE **5991**, pp. 59910A (2005).

- [14] F. Wagner, O. Sibailly, and B. Richerzhagen, "Electronic packaging: new results in singulation by Laser Microjet", in LASE 2004, San José, SPIE **5339**, DOI: 10.1117 / 12.529021 (2004).
- [15] O. Sibailly, F. R. Wagner, L. Mayor, and B. Richerzhagen, "High precision laser processing of sensitive materials by Microjet", in LPM 2003, Munich, SPIE **5063** (2004).
- [16] T. Nilsson, F. Wagner, R. Housh, and B. Richerzhagen, "Scribing of GaN wafer for white LED by water jet guided laser", in LASE 2004, San José, SPIE **5366** (2004).
- [17] E. Halary-Wagner, F. Wagner, and P. Hoffmann, "Titanium dioxide thin-film deposition on polymer substrate by light induced chemical vapor deposition", in Euro-CVD, Athens, Greece, Electrochemical Society Proceedings **2003-8**, pp. 588-595 (2003).
- [18] F. R. Wagner, C. Boillat, J.-M. Buchilly, A. Spiegel, N. Vágó, and B. Richerzhagen, "High-speed cutting of thin materials with a Q-switched laser in a water-jet vs. conventional laser cutting with a free running laser", in LASE 2003, San José, SPIE **4977**, pp. 70-74 (2003).
- [19] F. Wagner, H. Wentao, A. Spiegel, N. Vágó, and B. Richerzhagen, "High-speed singulation of electronic packages using a frequency doubled Nd:YAG laser in water-jet and realization of a 200 W green laser", in LASE 2003, San José, SPIE **4977**, pp. 563-568 (2003).
- [20] F. Wagner, O. Sibailly, N. Vágó, R. Romanowicz, and B. Richerzhagen, "The Laser Microjet® Technology –10 Years of Development", in ICALEO 2003, Jacksonville, USA, LIA **Pub 595** (2003).
- [21] N. M. Dushkina, F. Wagner, C. Boillat, J.-M. Buchilly, and B. Richerzhagen, "Water jet guided laser versus saw dicing", in LASE 2003, San José, SPIE **4977**, DOI: 10.1117 / 12.479414 (2003).
- [22] F. R. Wagner, A. Spiegel, N. Vágó, and B. Richerzhagen, "Water-jet guided laser: possibilities and potential for singulation of electronic packages", in LASE 01, San Jose, CA, SPIE **4637**, pp. 479-486 (2001).
- [23] F. Wagner and P. Hoffmann, "Electro-osmotic flow control in microchannels produced by scanning excimer laser ablation", in First International Symposium on Laser Precision Microfabrication, Omiya, Japan, SPIE **4088**, pp. 337-340 (2000).

2.5. Conférences internationales sans actes

- [1] R. Burla, X. Fu, F. Wagner, G. Demesy, L. Gallais, J.-Y. Natoli, M. Commandré, S. Gautier, and S. Tisserand, "Experimental and theoretical investigations of nanosecond laser damage on diffractive optics", in 8th EOS Topical Meeting on Diffractive Optics 2012 (DO 2012), Delft (Netherlands), **poster presentation** (2012).
- [2] J.-Y. Natoli, F. Wagner, A. Ciapponi, L. Gallais, and M. Commandré, "Non destructive and destructive investigations to study laser damage initiation in optical materials", in FOCASIA - Frontiers of Optical Coatings, Xi'an, China, **oral presentation** (2009).
- [3] B. Bussiere, O. P. Uteza, N. Sanner, M. L. Sentis, G. Riboulet, L. M. Vigroux, M. Commandré, F. Wagner, J.-Y. Natoli, and J.-P. Chambaret, "Sapphire and titanium-

- doped sapphire crystals under nanosecond and femtosecond laser irradiation", in International Conference on Ultrahigh Intensity Lasers (ICUIL), Shanghai-Tongli, China, **oral presentation** (2008).
- [4] N. M. Dushkina, F. R. Wagner, C. Boillat, J.-M. Buchilly, and B. Richerzhagen, "Free-shape cutting of thin semiconductor wafers with Synova Laser MicroJet®", in Compound Semiconductor Manufacturing Expo (CS-MAX), San Jose, **oral presentation** (2002).
 - [5] F. Wagner and P. Hoffmann, "The angle dependence of structure formation on excimer laser ablated ramps in stretched poly(ethylene terephthalate)", in E-MRS spring meeting, Strasbourg, France, **oral presentation** (2000).
 - [6] F. Wagner and P. Hoffmann, "Novel structure formation in poly(ethylene terephthalate) (PET) by scanning excimer laser ablation", in E-MRS spring meeting, Strasbourg, France, E-MRS, **oral presentation** (1999).
 - [7] F. Wagner and P. Hoffmann, "Structure formation in excimer laser ablation of stretched poly(ethylene terephthalate) (PET): the influence of scanning ablation", in International Conference on Laser Ablation (COLA), Göttingen, Germany, **poster presentation** (1999).

2.6. Conférences nationales et formations CNRS

- [1] F. R. Wagner, G. Duchateau, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "Modèle de l'endommagement laser nanoseconde en volume de KTiOPO_4 à 1064 et 532 nm", in Interaction Rayonnement Matière du Solide au Plasma (IRM-DSP), Paris, France, CNRS / CEA (2012).
- [2] F. R. Wagner, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "Endommagement laser multi-longueur d'onde dans KTP: Quantification de la coopérativité entre longueurs d'onde 1064 et 532 nm." in Journées Nationales des Cristaux pour l'Optique (JNCO), Marseille, France, CNRS (2011).
- [3] M. Commandré, B. Mangote, L. Gallais, M. Zerrad, F. Wagner, and J.-Y. Natoli, "Tenue au flux laser des composants optiques", in 6ème Journée du Club SOOS dans le cadre du PRI: Les rencontres Recherche Industrie du salon OPTO, Paris, France, SFO (2011).
- [4] F. Wagner, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, H. Akhouayri, and M. Commandré, "L'anisotropie de l'endommagement laser dans KTiOPO_4 (KTP) et RbTiOPO_4 (RTP)", in Journée thématique du réseau CMDO+: Endommagement laser: processus mis en jeu, techniques de caractérisation et modèles, Marseille 14-15 octobre 2010, France, CNRS, réseau CMDO+ (2010).
- [5] F. Wagner, "Mécanismes fondamentaux de l'endommagement laser", in Formation nationale du réseau ROP: Tenue au flux laser des composants optiques, Marseille du 23 au 26 juin 2009, France (2009).
- [6] L. Gallais, F. Wagner, J.-Y. Natoli, M. Commandré, A. Ciapponi, B. Mangote, W. Ying, and G. Demesy, "Etude de l'endommagement laser des couches minces optiques", in 28^{èmes} Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG) & Horizons de l'Optique, Lille, France, SFO (2009).

- [7] A. Hildenbrand, F. Wagner, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "Etude et caractérisation de l'endommagement laser dans les cristaux non linéaires", in colloque CMOI Contrôles et Mesures Optiques pour l'Industrie, Arcachon, France, SFO **8** (2007).
- [8] A. Hildenbrand, F. Wagner, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "Etude de l'endommagement laser des cristaux de RTP (RbTiOPO_4)", in Colloque JNCO Journées Nationales des Cristaux pour l'Optique, Grenoble, CNRS (2007).
- [9] A. Hildenbrand, F. Wagner, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "Caractérisation en endommagement laser de couches minces haute réflectivité pour des applications spatiales", in Journée thématique: Couches minces optiques, Marseille, SFO (2006).
- [10] F. Wagner, L. Gallais, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "Spectroscopie de luminescence pour l'analyse de verres soumis à des flux lumineux intenses", in CMOI 2005 (Conférence Mesure Optique pour l'Industrie), Marseille, France, Société Française d'Optique SFO **6** (2005).
- [11] F. Wagner and P. Hoffmann, "Electroosmotic flow control in micro channels produced by scanning excimer laser ablation", in 16th conference of the SAOG, Fribourg, Schweiz, SAOG (2000).
- [12] F. Wagner and P. Hoffmann, "Tailoring of wetting properties of microchannels in poly(ethylene terephthalate) PET by scanning uv excimer laser ablation", in 14th conference of the SAOG, Fribourg, Schweiz, SAOG (1998).

2.7. Journaux techniques, Journaux de vulgarisation

- [1] D. Perrottet, J.-M. Buchilly, F. Wagner, and B. Richerzhagen, "Reducing breakage of thin wafers to zero: Wafer edge grinding with the Laser Microjet," Semiconductor Manufacturing **Aug. 2004**, pp. 46-50.
- [2] D. Perrottet, F. Wagner, R. Housh, and B. Richerzhagen, "Hybrid laser process cuts medical Stents," Photonics Spectra **Aug. 2004**, pp. 31-32.
- [3] J. Manley, R. Housh, F. Wagner, and B. Richerzhagen, "Water-guided lasers create clean cuts," Laser Focus World, **May 2004**, pp. S15-S18.
- [4] B. Richerzhagen and F. Wagner, "Schneiden mit Laser und Wasser," Laser, **June 2001**, pp. 78-80.
- [5] F. Wagner and B. Richerzhagen, "Wasserspiele," Laser-Praxis **2001**, pp. 22-24.

2.8. Rapports de projets

- [1] F. Wagner and R. Burla, "Etude expérimentale de l'endommagement laser de couches metal / multi-dielectriques", Rapport final: 8 pages (2012).
- [2] R. Burla and F. Wagner, "Etude expérimentale de l'endommagement laser de couches multi dielectriques", Rapport final: 5 pages (2012).
- [3] F. Wagner, J.-Y. Natoli, and J. Dubray, "Détermination de position et taille de particules piégées dans des aérogels en vue de la détermination des distributions de vitesse", Etude de faisabilité 7 pages, rapport final: 44 pages (2010).

- [4] F. Wagner, C. Gouldieff, and J.-Y. Natoli, "Caractérisation des défauts précurseurs de l'endommagement laser dans les cristaux de (D)KDP: Rapports relatif au Contrat N° CEA/LR/4600205562 Entre le CEA Le Ripault (Monts) et l'Institut Fresnel (Marseille)", Rapport intermédiaire 21 pages, rapport final 29 pages (2010).
- [5] J.-Y. Natoli, A. Ciapponi, and F. Wagner, "Diagnostic non-destructif des mécanismes d'endommagement dans le KDP et le DKDP: Rapports relatifs au Contrat N° CEA/LR/4600179507 Entre le CEA Le Ripault (Monts) et l'Institut Fresnel (Marseille)" (2009).
- [6] F. Wagner, A. Hildenbrand, and J.-Y. Natoli, "Etude de tenue au flux de couches minces sur KTP", Rapport final: 4 pages (2008).
- [7] F. Wagner, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "Qualification CHEMCAM et complément levée de risques", Rapport final: 18 pages (2007).
- [8] F. Wagner, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "Etude expérimentale de l'endommagement laser des cristaux du laser CHEMCAM", Rapport final: 58 pages (2006).
- [9] F. Wagner, "Literature study on the laser damage risk for the CHEMCAM laser components", Rapport final: 18 pages (2005).

2.9. Mémoires

- [1] F. R. Wagner, "Scanning excimer laser ablation of poly(ethylene terephthalate) (PET) and its application to rapid prototyping of channels for microfluidics," PhD-thesis (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, 2000).
- [2] F. R. Wagner, "Erzeugung durchstimmbarer Femtosekundenpulse mit einem GVD-kompensierten OPV," MSc-thesis (Diplom) (Georg-August-Universität, Göttingen, 1997).

3. ACTIVITES D'ENCADREMENT

3.1.2000 – 2004 Ingénieur R&D

3.1.1. Encadrement de Post-docs

J'ai encadré de manière permanente pendant 3 ans et demi deux post-doctorants ayant travaillé sur les projets CTI (voir section 1.4.3) :

- Dr. Phillipe Couty
- Dr. Bartu Ugurtas

3.1.2. Encadrement d'ingénieurs R&D

Dans le cadre de divers projets R&D de Synova SA, j'ai encadré 3 ingénieurs R&D :

- M. Nandor Vágó (de 2000 à 2004)
- M. Akos Spiegel. (de 2000 à 2003)
- M. Thomas Nillsson (de 2003 à 2004)

3.1.3. Encadrement de stagiaires

Synova SA a également engagé des stagiaires qui effectuaient des études scientifiques et dont j'avais la charge.

- Un stagiaire de niveau **M1** (5 mois en 2004), University of Applied Sciences at Ravensburg-Weingarten, Allemagne : M. Felix Eha, sur le sujet « *Développement d'un couplage laser / jet d'eau compact* ».
- Un stagiaire de niveau **M2** (6 mois en 2003), University of Applied Sciences at Zwickau, Allemagne : M. Michael Dötschel, sur le sujet « *Heat affected zone observations after water-jet guided laser material processing of silicon* ».

3.2.2004 – 2011 Maître de Conférences

3.2.1. Encadrement de thèses

2 thèses soutenues (2 x 50%), 1 thèse en cours (50%)

Les deux doctorantes qui ont soutenu ont été **embauchées immédiatement à la suite de leur thèse**.

Codirection de thèse (50%) avec le Prof. J-Y Natoli, de *M^{lle} C. Gouldieff*, en thèse Ministère sur le sujet « Analyse destructive et non-destructive de nouveaux matériaux pour des applications ultraviolettes » Université Aix-Marseille. Soutenance prévue en 2013.

Résumé du sujet de thèse :

Le but de cette thèse est d'évaluer, en collaboration avec nos partenaires du Laser Zentrum Hannover (Allemagne), les bénéfices que sont susceptibles d'apporter les nouveaux matériaux composites développés pour des applications UV. Ces matériaux sont des composés complexes qui peuvent contenir jusqu'à 3 oxydes différents. Une compréhension approfondie de leurs mécanismes d'endommagement laser est recherchée afin de pouvoir contribuer à leur optimisation.

Codirection de thèse (50%) avec le Prof. J-Y Natoli, de *M^{elle} A. Ciapponi*, en thèse CNRS-Région sur le sujet « Analyse non-destructive de composants optiques en vue de leur qualification en endommagement laser » Université Aix-Marseille. **Soutenue le 26 mars 2010**. Partenaire industriel : CILAS.

Résumé du sujet de thèse :

Le but de ce travail était de mettre en évidence des corrélations entre les caractéristiques en endommagement laser d'un matériau et des analyses non destructives. Les méthodes d'analyse prometteuses étaient d'une part les mesures d'absorption par déflexion photothermique et d'autre part la spectroscopie de fluorescence. Un nouveau dispositif expérimental a été mis en place pour ces études. De par la nature des corrélations démontrées, les résultats contribuent à pouvoir envisager à l'avenir de tester des composants optiques de manière non-destructive, d'identifier les précurseurs de l'endommagement laser en régime nano seconde et de ce fait d'améliorer la tenue au flux laser des matériaux en question.

Publications en lien avec ce doctorat :

A ce jour 1 article est publié dans une revue internationale à comité de lecture, un autre article est en cours d'écriture avec le CEA / Ripault.

4 actes de communications internationales,

1 communication internationale sans actes et

1 communication nationale sont publiées.

Situation actuelle de la doctorante :

M^{elle} Alessandra Ciapponi est embauchée depuis la fin de son doctorat au DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt) à Stuttgart, Allemagne.

(Courrier électronique : alessandra.ciapponi@dlr.de)

Codirection de thèse (50%) avec le Prof. J-Y Natoli, de *M^{elle} A. Hildenbrand*, financée par la DGA sur le sujet « Etude de l'endommagement laser dans les cristaux non linéaires en régime nanoseconde » Université Aix-Marseille. **Soutenue le 18 novembre 2008**. Partenaire industriel : CRISTAL LASER.

Résumé du sujet de thèse :

Le but de ce travail était dans un premier temps de caractériser de manière fiable et reproductible l'endommagement laser de différents types de cristaux afin de développer des modèles empiriques prédisant leur seuil d'endommagement pour une application donnée. Dans un second temps, il s'agissait de contribuer à la compréhension détaillée du phénomène complexe de l'endommagement laser par l'interprétation de nouvelles données dans le contexte de la littérature existante sur d'autres matériaux.

Publications en lien avec ce doctorat :

6 articles dans des revues internationales à comité de lecture.

1 chapitre de livre (en cours)

7 actes de communications internationales.

4 communications nationales publiées.

Situation actuelle de la doctorante :

M^{elle} Anne Hildenbrand est embauchée depuis la fin de son doctorat à l'ISL à Saint Louis, France (Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis).

(Courrier électronique : anne.hildenbrand@isl.eu)

3.2.2. Encadrement d'ingénieurs R&D

- Dans le cadre d'un projet avec le CNES « *Etude de la contamination induite par laser* », encadrement d'un ingénieur R&D (10 mois en 2011/2012) : R. Burla.

3.2.3. Encadrement de stagiaires

- Encadrement d'un stagiaire de l'**Ecole Centrale Marseille** pour son stage de **2^{ème} année** (2 mois en 2011): M. Florian Robard, sur le sujet « *Mise en place et optimisation d'un programme informatique de traitement de données expérimentales de tenue aux flux laser intenses de composants optiques* ».
- Encadrement d'un stagiaire de niveau **M2-Pro** (5 mois en 2011), Aix-Marseille Université : M. Romain Burla, sur le sujet « *Tenue au flux laser de miroirs de phase en régime nanoseconde et sous irradiation continue* ».
- Encadrement d'un stagiaire de niveau **M2-R** (4.5 mois en 2010), Aix-Marseille Université : M. Giscard Melvins Moussounda Mba, sur le sujet « *Caractérisation des défauts précurseurs de l'endommagement laser dans les cristaux de (D)KDP* ».
- Encadrement d'un stagiaire de niveau **M1** (6 mois en 2010), Aix-Marseille Université : M. Romain Burla, sur le sujet « *Tenue au flux laser de composants microstructurés* », **contrat d'alternance de type pro / master ISIC**.
- Encadrement d'un stagiaire de niveau **licence pro** (3 mois en 2009), IUT de Marseille : M. Judicaël Dubray, sur le sujet « *Quantification par microscopie confocale de positions et tailles de particules métalliques piégées dans un aérogel* ».
- Encadrement d'un stagiaire de niveau **M1** (4 mois en 2008), Aix-Marseille Université : M. Florent Mispelaer, sur le sujet « *Caractérisation de faisceaux laser de haute puissance en vue d'expériences d'endommagement laser* ».
- Encadrement d'un stagiaire de niveau **licence pro** (4 mois en 2007), Aix-Marseille Université : M. Arnaud Bihel, sur le sujet « *Endommagement laser de composants optiques : Influence des procédés de polissage et de nettoyage sur la tenue au flux laser de la surface du LBO à 355 nm* ».

4. ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

Mes premières expériences d'enseignement scientifique datent de mon doctorat pendant lequel j'ai assuré pendant deux ans des TP d'optique appliquée pour les élèves ingénieurs en micro-technique de l'EPFL.

Durant cette période, j'ai également remplacé occasionnellement des collègues pour effectuer des TD d'optique géométrique.

En tant que Maître de Conférences, j'effectue depuis 2004 mon service d'enseignement à *Aix-Marseille Université* dans les domaines :

- Optique et Lasers (niveaux master et licence)
- Instrumentation et Electronique (niveaux master et licence)
- Thermodynamique (niveau licence).

4.1. Synthèse des enseignements 2004 - 2012

Le volume horaire de mon service d'enseignement est présenté dans le tableau suivant (heures équivalent TD (HEQTD)) en fonction de l'année.

	Licence 1, 2, 3			Master 1, 2			Somme	Service statutaire
	Cours	TD	TP	Cours	TD	TP		
2011 – 2012	36	21	50	38	21	38	203	192
2010 – 2011	36	26	49	27	19	36	193	192
2009 – 2010	35	21	45	56	19	16	192	192
2008 – 2009 *	32	4	9	54	8	3	110	96 *
2007 – 2008	27	26	84	24	29	3	192	192
2006 – 2007	23	69	45	24	18	16	194	192
2005 – 2006 **	23	60	47			14	143	144 **
2004 – 2005 **	23	71	39			16	149	144 **

* En 2008 – 2009 j'ai obtenu auprès de l'université un Congé pour Recherche ou Conversion Thématique (CRCT) d'un semestre pour le projet « *Tenue au flux laser de cristaux non-linéaires en régime nano à femto seconde* ». Ce CRCT réduisait alors mon service statutaire à 96 HEQTD.

** 2004 – 2006 étaient mes deux premières années de service, ce qui impliquait une décharge de -25% du service d'enseignement. Mon service statutaire était donc de 144 HEQTD

4.2. Détail des enseignements

En thermodynamique, j'ai assuré durant mes trois premières années de service la responsabilité d'un module de thermodynamique de base enseigné en première année de licence sur le site d'Aix-en-Provence. Le programme sur 15 heures de cours (associées à 15 heures de TD par groupe) partait de la définition de systèmes thermodynamiques, en passant par la théorie cinétique des gaz, les changements de phase simples et les

différentes types de transformations, pour terminer avec les machines thermiques, et les mécanismes de transfert thermique.

J'ai réalisé pour ce cours un polycopié dactylographié avec illustrations et formules. Ce polycopié de cours ainsi que d'autres supports d'enseignement, ou des informations complémentaires, sont téléchargeables pour les étudiants depuis ma page web d'enseignement <http://www.fresnel.fr/perso/wagner/enseignement.htm>.

Plus récemment je me suis impliqué dans des TP de thermodynamique au niveau L2 et L3 que j'encadre depuis 2007. Depuis 2008 dans le cadre d'une nouvelle habilitation, je suis devenu responsable de ces TP. J'ai mis en place une nouvelle expérience avec son énoncé et j'ai changé la méthode d'évaluation des étudiants.

En électronique numérique, j'ai remis à jour mes connaissances en 2004 pour pouvoir encadrer pendant 2 ans des TP au niveau M1. Je me suis occupé de TP d'initiation qui mettaient en pratique le contenu du cours (portes logiques, bascules, etc.) et d'un mini projet dont le cahier des charges était de réaliser un fréquencemètre en utilisant toutes les possibilités de la maquette.

En électronique analogique, j'enseigne depuis 2004 les bases (diode, amplificateur opérationnel, filtre de Wien, loi de mailles, loi des nœuds). Au cours des années, j'ai oscillé entre TD et TP dans ce module en L1 pour lequel j'ai aussi réécrit un énoncé de TP.

En instrumentation, j'ai donné un cours dans la filière instrumentation du master ISIC (M1) pendant 2 ans. Il s'agissait de transmettre les bases de l'instrumentation électronique en redéfinissant les notions d'incertitude adaptées à chaque appareil de mesure et d'expliquer le fonctionnement des appareils en détail.

En programmation (ou « instrumentation virtuelle »), j'enseigne depuis 2008 une combinaison cours / TP sur le logiciel LabView en L3. Cet enseignement s'inscrit dans un module sur les capteurs et montre aux étudiants comment il est possible d'automatiser un montage expérimental de manière flexible et rapide. Les connaissances de base en LabView leur sont très utiles dans le cadre de leurs stages.

En optique finalement, je suis impliqué dans le module d'optique physique en L2 pour lequel j'ai assuré un groupe de TD depuis 2004 et dont je suis responsable pour le module entier (cours et TD) depuis 2007. Au regard du nombre de sujets traités dans ce cours le volume horaire pour cette matière a été augmenté de 18 à 21 heures dans le cadre du dernier changement d'habilitation. Nous avons ainsi le temps de parler de l'onde électromagnétique, des interférences, de la cohérence, des formules de Fresnel, de la diffraction et de la limite de résolution.

Cet enseignement d'optique physique en L2 est accompagné de TP auxquels j'ai participé de 2004 – 2008, ainsi qu'à d'autres TP d'optique en L3.

En 2006 nous avons ouvert la spécialisation M2-Pro « Instrumentation Optique et Lasers » (IOL) du master de physique. J'ai participé activement à la mise en place de cette spécialité et je suis responsable de l'une des 5 unités d'enseignement : « Lasers et applications ». J'y intervins en cours, TD et TP après les avoir montés pour la plupart en partant de zéro. Etant donné mon expérience professionnelle, j'ai pu m'impliquer efficacement sur l'enseignement des bases des lasers et les aspects technologiques des lasers pulsés. En tant que responsable de l'UE, il me revient de m'occuper de l'emploi de temps et de gérer les contacts avec les enseignants externes qui viennent de l'industrie.

Dans le cadre du master IOL, je m'occupe également d'accompagner les étudiants pendant leur recherche de stage et pendant le stage. Le taux d'insertion professionnelle à l'issue de cette formation est d'ailleurs proche de 100%.

Depuis l'année dernière, j'organise et j'enseigne avec une collègue IE (une ancienne étudiante du Master IOL) la formation de sécurité laser pour tous les utilisateurs du site Saint Jérôme / Château Gombert. Le public est donc assez varié (étudiants en Master spécialisé, techniciens et doctorants).

Depuis 2010 j'ai été sollicité pour intervenir dans l'enseignement lié au Master Erasmus Mundus « Europhotonics » pour lequel nous avons une vingtaine d'étudiants du monde entier qui passent un semestre à Marseille avant de continuer leurs études à Karlsruhe (Allemagne) et souvent aussi Barcelone (Espagne). Ces enseignements se déroulent exclusivement en anglais et il fallait donc réaliser de nouveaux énoncés de TP en anglais.

4.3. Responsabilités pédagogiques

- En 2005 - 2006, j'ai participé à la mise en place et la définition du programme pédagogique d'une nouvelle spécialité du Master de Physique. Il s'agit d'un M2 Professionnel « Instrumentation Optique et Lasers » (IOL), dans lequel j'ai plusieurs responsabilités :
- Responsable de l'unité d'enseignement « Lasers et applications » du *master* Instrumentation Optique et Lasers, Aix-Marseille Université (depuis 2007). (**64 heures** enseignées par une **équipe de 9 enseignants**, dont 3 externes)
- Co-responsable de l'unité d'enseignement « Lasers et applications » du Master Instrumentation Optique et Lasers, Aix-Marseille Université. (2006 – 2007)
- Co-responsable des stages du *master* Instrumentation Optique et Lasers (IOL), Aix-Marseille Université (depuis 2006).
- Co-responsable de l'unité d'enseignement « Sources lumineuses et systèmes optiques » du *master* Instrumentation Optique et Lasers, Aix-Marseille Université (2008-2010).
- Responsable du module PH401 (optique physique) de la *licence* SPC de l'Université d'Aix-Marseille sur le site de St Jérôme (depuis 2007), (21h de cours, 21 h de TD et 18h de TP).
- Responsable du module de thermodynamique de la *licence* SPI de l'Université Paul Cézanne sur le site d'Aix-en-Provence (2004 – 2007), (18h de cours, 18h de TD).
- Responsable des travaux pratiques du module PH303 (thermodynamique) de la *licence* SPC de l'Université d'Aix-Marseille sur le site de St Jérôme (depuis 2009), (2 x 9h de TP).

5. ACTIVITES DE RECHERCHE

5.1.2000 – 2004 : *Ingénieur Recherche et Développement, Synova S.A., Ecublens (Suisse)*

5.1.1. Contexte et description générale

5.1.1.1. *Principe du couplage entre le jet d'eau et le laser*

La technologie brevetée par Synova S.A. est la combinaison d'un jet d'eau et d'un faisceau laser qui est guidé dans le jet d'eau comme dans une fibre optique à saut d'indice. La Figure 1 montre de manière schématique le montage expérimental permettant la combinaison du laser et du jet d'eau.

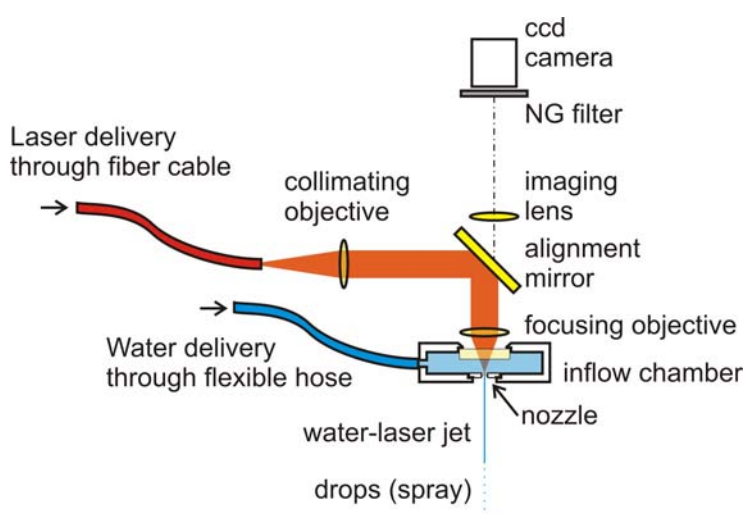


Figure 1 : Vue d'ensemble du montage permettant la génération du jet d'eau et le couplage du laser dans le jet d'eau.

La lumière laser est apportée par une fibre à cœur large encapsulée dans une gaine protectrice (fournie par Trumpf) telle qu'elle est utilisée dans de nombreux robots industriels. L'eau pressurisée est elle apportée par un tuyau flexible pour haute pression (< 800 bars).

L'eau sort de la chambre d'homogénéisation du flux par une buse micrométrique en formant un jet qui, après un certain trajet dans l'air, forme des gouttes. Le jet d'eau guide seulement la lumière tant qu'il reste lisse en surface. La distance de travail maximale pour le système est liée à la distance sur laquelle le jet reste lisse.

La lumière est injectée dans le jet d'eau en projetant une image de la sortie de la fibre optique dans le plan où le jet se sépare de la buse d'eau. Cette projection est obtenue en utilisant deux objectifs qui comprennent 2 et 5 lentilles respectivement pour l'objectif de collimation et l'objectif de focalisation. L'alignement vertical est atteint en déplaçant l'objectif de focalisation et l'alignement latéral est réglé en inclinant le miroir. La caméra CCD permet de visualiser le réglage qui est effectué à puissance réduite du laser en utilisant la lumière réfléchie sur la surface supérieure de la buse d'eau ou sur un échantillon lisse.

5.1.1.2. *Les thèmes de recherche*

La recherche autour de cette technologie et de certaines de ses applications peut être divisée sur les 3 thématiques suivantes :

1. Amélioration de la stabilité du jet d'eau avec et sans laser guidé, le but étant l'utilisation de jets d'eau toujours plus fins.
2. Extension du champ d'application en étudiant les effets dû au transport de la lumière afin de définir les lasers les mieux adaptés.
3. Compréhension détaillée du mécanisme de découpe et caractérisation des échantillons découpés, le but étant une amélioration de la qualité de découpe et de la vitesse de découpe.

Ces recherches font appel à des compétences de dynamique des fluides, de micro/nano fabrication, de sciences des matériaux et d'optique, et sont donc de nature hautement pluridisciplinaire.

5.1.1.3. *La réalisation du couplage dans les machines*

Le schéma de la Figure 1 explicite bien le principe du couplage entre le laser et le jet d'eau, mais il omet par contre des détails qui sont importants pour une bonne stabilité du jet d'eau pendant l'usinage. La Figure 2 montre une vue 3D générée à partir de dessins techniques de la tête de couplage.

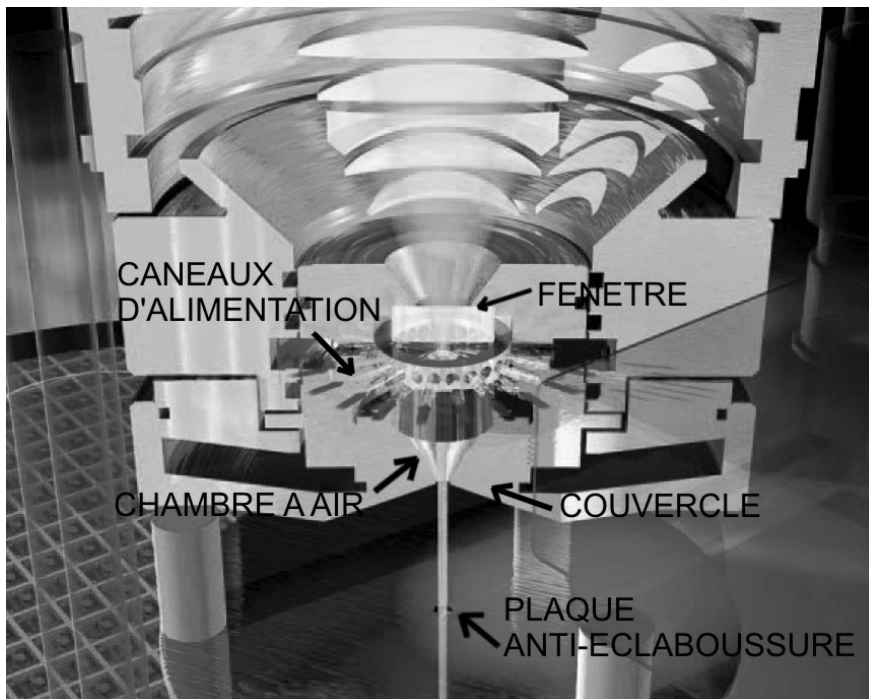


Figure 2 : Vue 3D générée à partir des dessins techniques montrant les éléments combinant le jet d'eau et le laser (arrivant d'en haut).

Un jet d'eau cylindrique est par nature instable. On s'en convainc facilement en se rappelant que la tension de surface de l'eau est grande et que donc une interface eau-air tend à devenir sphérique en l'absence d'autres forces. C'est la raison pour laquelle un jet d'eau cylindrique se casse si une goutte d'eau s'y attache. Il faut donc, pour conserver un jet d'eau cylindrique, le protéger des éclaboussures et des forces de friction avec l'air.

Les forces de friction avec l'air sont minimisées en injectant autour du jet, avec une bonne symétrie axiale et juste après sa formation, de l'air comprimé (sans poussières ni huile). L'endroit où cet air entre en contact avec le jet est indiqué sur la Figure 2 comme « chambre à air ». En l'absence d'une alimentation en air de cette chambre, la pression statique y est inférieure à la pression ambiante (principe d'une pompe à jet d'eau) et les particules ou gouttes d'eau sont donc attirées vers le jet d'eau. La forme du couvercle est conique afin que d'éventuelles gouttes d'eau coulent en s'éloignant du jet. La plaque anti-éclaboussures protège la partie supérieure du jet d'eau des gouttes rétro-projetées par l'échantillon, qui sont particulièrement abondantes lors de la fabrication de rayures qui ne traversent pas l'échantillon.

La symétrie axiale du flux d'eau à l'approche de la buse est assurée par des canaux d'alimentation radiaux qui se trouvent entre l'arrivée de l'eau pressurisée et la buse.

5.1.2. Recherche sur la stabilité et la miniaturisation du jet d'eau

5.1.2.1. Calculs théoriques - étude paramétrique

Etant donné que je n'avais que des connaissances de base en dynamique des fluides, le plus gros du travail sur ce point a été réalisé par le post-doctorant Bartu UGURTAS, qui avait fait sa thèse à l'ONERA sur un sujet similaire, et que j'encadrais chez Synova [1].

Le but de cette partie du projet était la compréhension et la quantification des paramètres qui influencent la stabilité du jet d'eau. Pour cela, une étude paramétrique a été réalisée à l'aide de simulations numériques. Une simulation pour des conditions données comprenait deux grandes étapes :

1. Calcul du profil de vitesse à la sortie de la tête de découpe.
2. Calcul de la longueur stable du jet à partir du profil de vitesse.

La Figure 3 montre des exemples de courbes obtenues lors des différentes étapes du calcul.

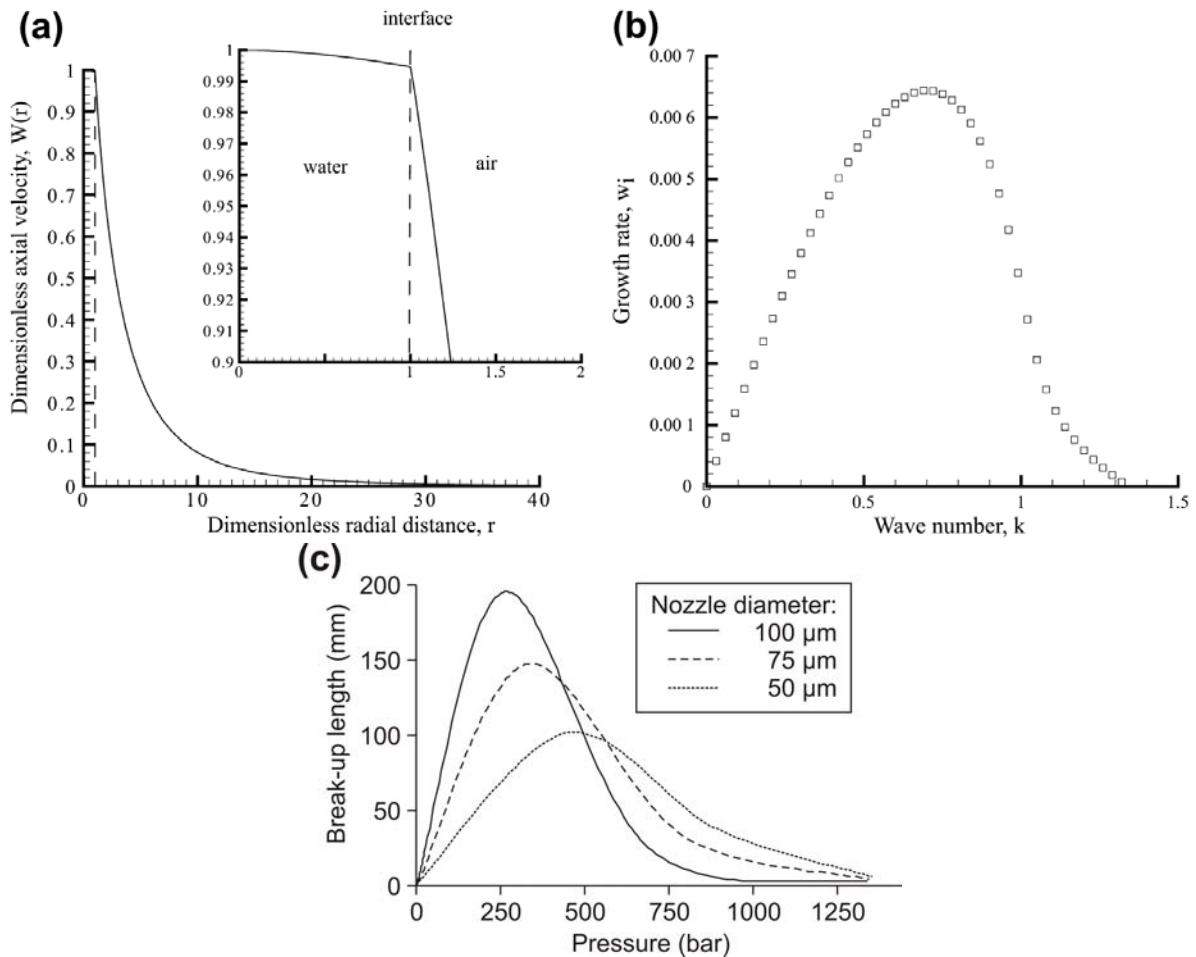


Figure 3 : (a) Profil de vitesse normalisée juste après la formation du jet d'eau en fonction de la distance normalisée pour une pression donnée. (b) Coefficient de croissance exponentielle normalisé en fonction du nombre d'onde normalisé de la perturbation (pour une pression donnée). (c) Forme des courbes reliant la longueur intacte du jet à la pression initiale de l'eau (pour différents diamètres de buses).

Le profil de vitesse (Figure 3(a)) a été calculé à l'aide du logiciel FLUENT à partir d'une modélisation détaillée de la géométrie complète de l'élément de couplage présenté en Figure 2 (FLUENT est un logiciel commercial de type *éléments finis* pour la dynamique des fluides). Une étude paramétrique a été effectuée pour déterminer les paramètres critiques pour la stabilité du jet et leurs limites acceptables. Les paramètres analysés étaient entre autres l'angle d'ouverture inférieure des buses d'eau, le nombre et la position des canaux d'homogénéisation du flux d'eau avant la buse et le rayon de courbure de l'angle vif de la buse d'eau (voir Figure 8 en section 5.1.2.4).

Le code d'instabilité (résolution d'un système d'équations différentielles) donnait des résultats en termes de taux de croissance (exponentiel) pour une perturbation d'une certaine longueur d'onde (Figure 3(b)).

La longueur intacte du jet (Figure 3(c)) a alors été calculée à partir de la perturbation ayant le taux de croissance le plus élevé et le critère retenu pour considérer le jet comme interrompu était que l'amplitude de la perturbation atteigne la valeur du rayon du jet. Ce calcul sous-estime la longueur intacte du jet car la croissance des perturbations devient sous-exponentielle si l'amplitude devient de l'ordre de la largeur du jet.

Deux résultats importants ont été tirés de ces calculs rigoureux :

1. Nous avons montré que la théorie approximative de Raleigh est applicable aux jets très stables de Synova au delà des limites jusqu'alors établies en termes de nombres de Raleigh et de Weber. Cela veut dire que si les jets sont très stables, l'approximation est valable même pour des jets plus fins et plus rapides que ce qui était admis auparavant. La très bonne stabilité des jets trouve son origine dans le profil de vitesse presque plat à l'intérieur du jet (Figure 3(a)).
2. La déstabilisation du jet est principalement causée par la friction avec l'air. Nous avons pu montrer qu'en utilisant non pas de l'air mais de l'hélium pour alimenter la « chambre à air » (Figure 2), la stabilité du jet s'en trouvait fortement améliorée. Ceci permettait à Synova d'exploiter des jets d'un diamètre de 28 μm dans ses systèmes [2].

5.1.2.2. Vérification expérimentale des calculs

Les calculs décrits en section 5.1.2.1 ont pu être vérifiés expérimentalement en utilisant la photographie rapide et des perturbations maîtrisées du jet que nous avons induites en irradiant la buse avec le laser [1] . Ces travaux ont été menés principalement par le deuxième post-doctorant embauché sur le projet dont j'étais responsable, Philippe Couty, ainsi que Nandor Vágó et Akos Spiegel, à l'époque doctorants de l'université de Budapest (Hongrie), stagiaires chez Synova.

Le schéma du montage expérimental est présenté en Figure 4. Le laser excite une perturbation légèrement plus importante que les perturbations naturelles. Etant donné que le laser utilisé était très stable en énergie par pulse et en pointé, la perturbation sur le jet était parfaitement reproductible. En choisissant différents délais entre le pulse laser et le déclenchement de la caméra rapide, il était donc possible de photographier la perturbation tout au long du jet, ce qui est présenté en Figure 5.

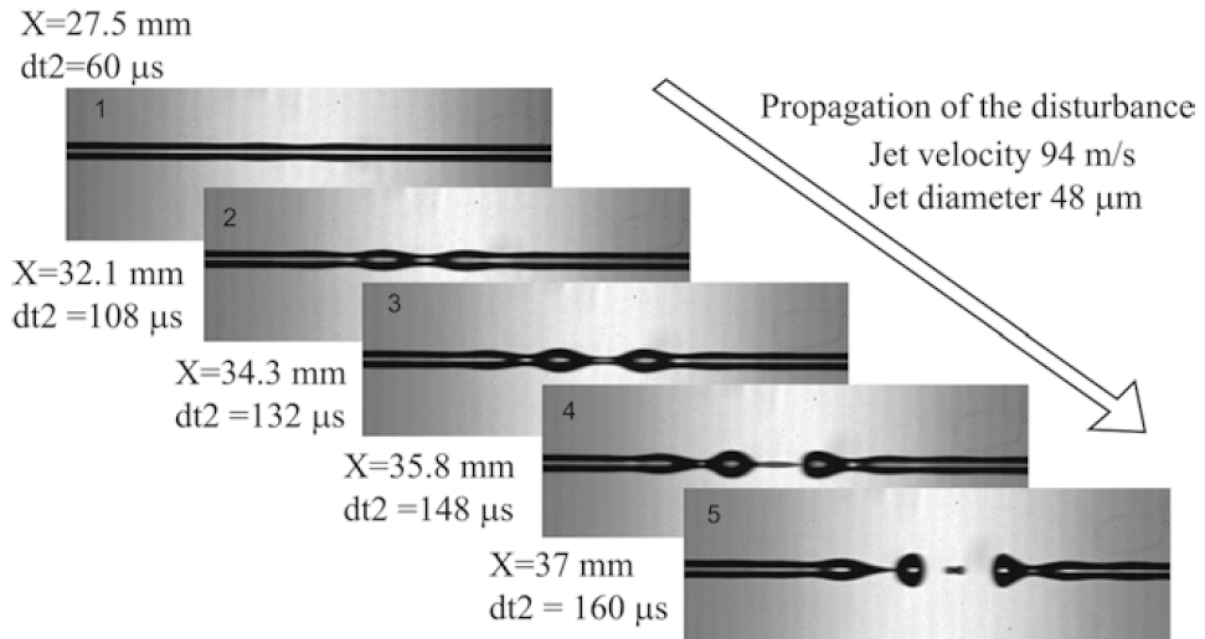


Figure 5 : Photographies rapides prises avec le montage présenté en Figure 4 et permettant de mesurer le taux de croissance de la perturbation qui détruit le jet.

5.1.2.3. Mesures de la longueur intacte du jet

La caractérisation de la longueur intacte du jet, aussi appelée *longueur de cohérence*, par photographie rapide nécessite un certain équipement (voir Figure 4), et les performances de l'équipement limitent l'application de cette méthode de mesure à des jets de relativement faible vitesse.

Il était donc nécessaire de développer une méthode avec laquelle il soit possible de mesurer de manière confortable et rapide la longueur de cohérence des jets générés. J'ai pris une part active dans ces travaux en particulier en développant et implémentant numériquement la méthode de tracé de rayon lumineux.

La méthode que nous avons validée [3] utilise elle aussi le guidage de la lumière dans le jet d'eau. Mais dans ce cas, le laser utilisé était un laser He-Ne continu de faible puissance. Par la suite, nous avons utilisé cette méthode pour le contrôle qualité des buses de nos fournisseurs et pour la caractérisation des buses que nous avons fabriquées au cours du deuxième projet (section 5.1.2.4).

L'idée de base était d'utiliser le fait que la lumière n'est plus guidée à partir du moment où le jet est cassé, ou, plus précisément, à partir du moment où l'interface air/eau montre des pentes raides. Il fallait donc déterminer l'angle d'observation pour lequel la lumière diffractée par le jet provient de l'endroit où le jet est pour la première fois interrompu. Pour ce faire, il fallait dans un premier temps utiliser la photographie rapide pour observer, en parallèle de la lumière diffusée par le jet, la forme du jet juste avant et juste après la première cassure. La Figure 6(a) montre une telle photographie. Une deuxième photographie non-saturée par la lumière diffusée et prise sans flash d'illumination (Figure 6(b)) permet d'obtenir la distribution d'intensité quantitative observée pour une observation perpendiculaire au jet (Figure 6(c)).

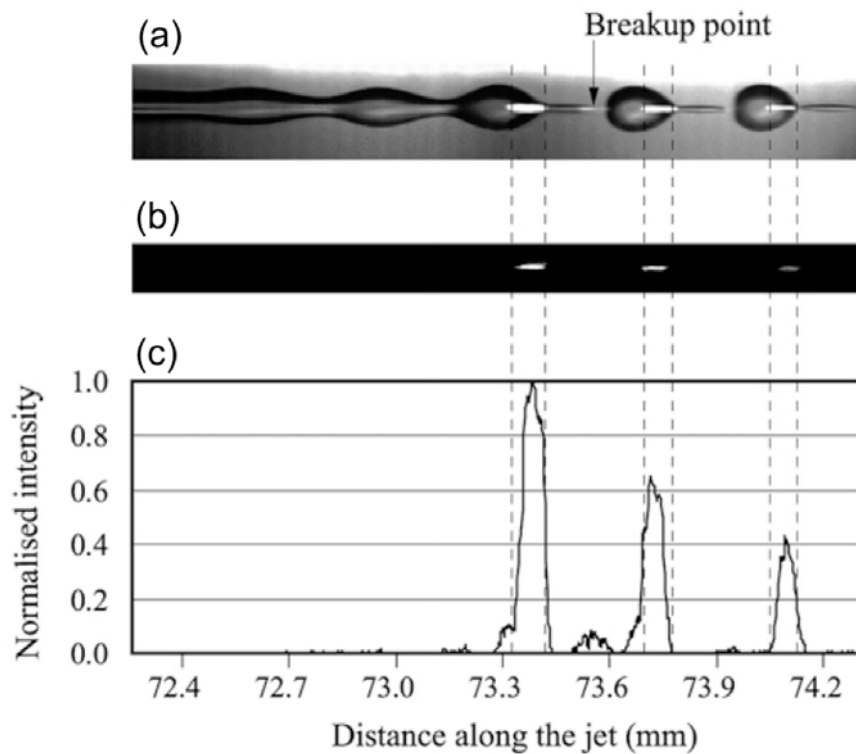


Figure 6 : (a) Photographie rapide prise avec un montage similaire à celui présenté en Figure 4 mais utilisant simplement un laser He-Ne continu. On perçoit les contours du jet d'eau en même temps que la lumière diffusée qui était préalablement guidée par le jet. (b) Photographie similaire sans flash montrant uniquement la distribution d'intensité de la lumière diffusée par le jet. (c) Profil d'intensité quantitatif obtenu par analyse de la photo présentée en (b).

Afin de comparer le profil d'intensité obtenu avec un modèle physique, nous avons programmé un logiciel de traçage de rayons lumineux adapté au problème. Le contour du jet (Figure 6(a)) était approximé par des segments de droite adjacents successifs. Les rayons de départ étaient placés dans le jet d'eau intact en respectant une certaine distribution d'angles et de positions. A chaque interface, les rayons réfractés et transmis ont été déduits des formules de Fresnel. Les directions, les intensités et le nombre de rayons étaient donc modifiés à chaque itération et représentés graphiquement (Figure 7(a)).

En prenant un nombre de rayons lumineux assez important, le tracé de rayons permettait donc d'établir la distribution d'intensité en fonction de l'angle d'observation et de la position par rapport à la limite du jet continu (Figure 7(b)).

En ne considérant que des angles d'observation correspondant à l'ouverture de l'objectif de microscope utilisé pour la photographie rapide, on retrouve une distribution d'intensité très similaire à celle obtenue expérimentalement (Figure 7(c) et Figure 6(c)).

Pour des angles d'observation de plus de 70° , la lumière diffusée depuis l'intérieur du jet d'eau vers l'observateur provient donc, à une longueur d'onde de la perturbation près, de l'endroit de la première cassure du jet d'eau.

Les avantages principaux de cette méthode de détection de la cassure du jet d'eau par rapport à la photographie rapide sont sa facilité de mise en œuvre, et la possibilité d'obtenir aisément des statistiques sur la fluctuation de la longueur du jet d'eau en fonction du temps. Un exemple est donné dans [3].

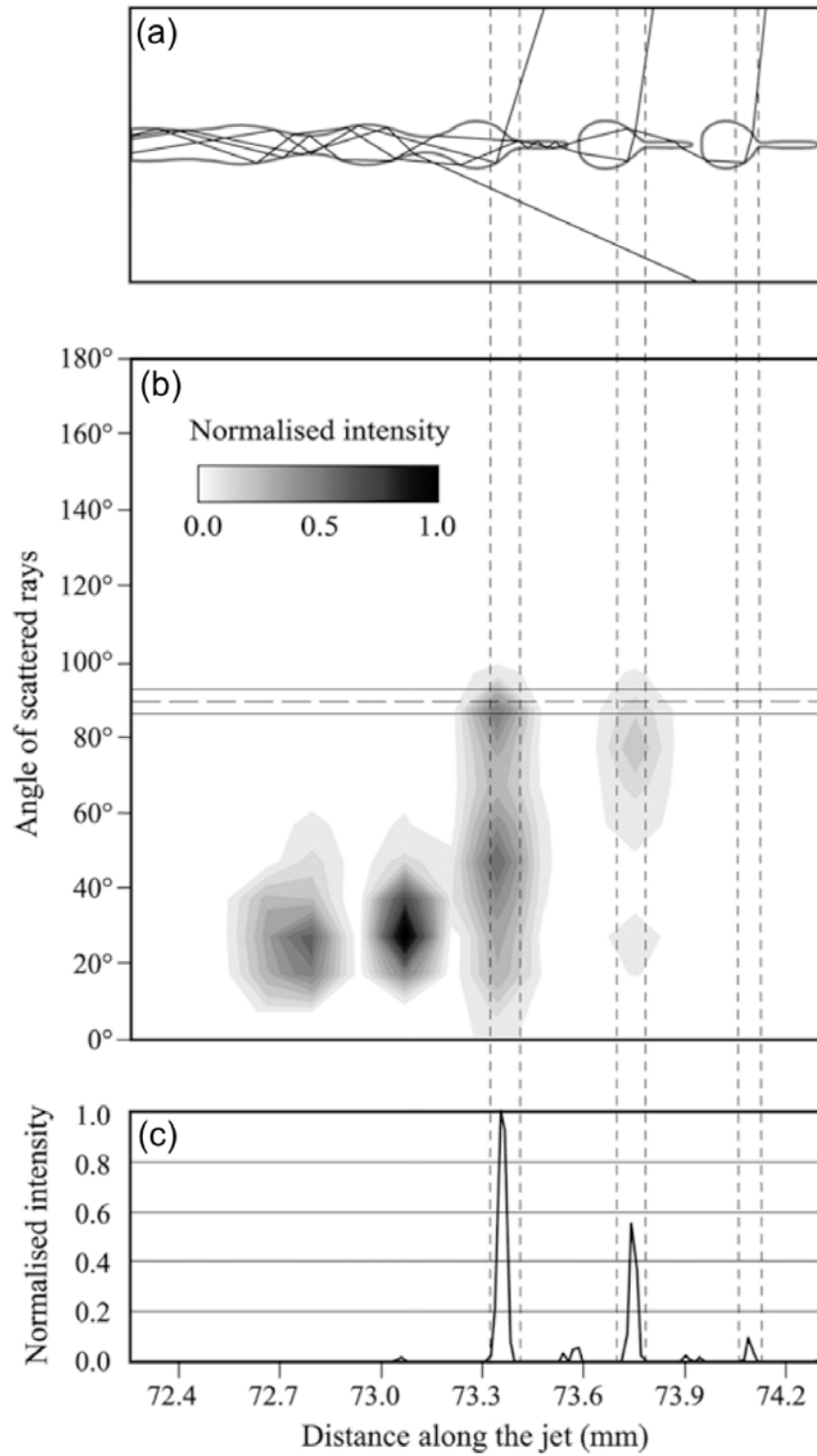


Figure 7 : (a) Contour du jet utilisé pour le traçage des rayons lumineux avec quelques rayons illustrant les différents angles des rayons sortant. (b) Intensité lumineuse diffusée par le jet en fonction de la position le long du jet et de l'angle d'observation. (c) Profil d'intensité obtenu pour une observation perpendiculaire au jet d'eau.

5.1.2.4. Fabrication de buses en silice fondue

Comme mentionné en section 5.1.2.1, le profil de vitesse pratiquement plat et axisymétrique dans le jet d'eau est un point important pour la stabilité du jet. Cette distribution de vitesse est obtenue uniquement si le jet d'eau se détache proprement du bord de la buse. La Figure 8 montre la forme de l'interface eau/air dans la buse où se forme le jet.

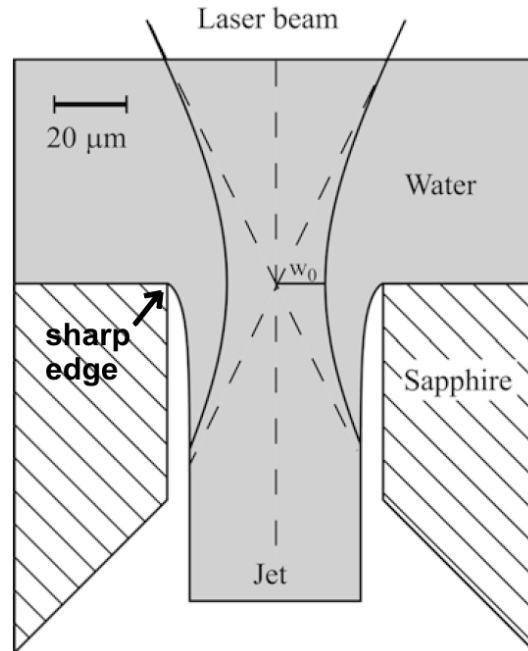


Figure 8 : Forme de l'interface eau/air dans la buse. Le diamètre du jet d'eau est d'environ 80% du diamètre de la buse si le coin de la buse est assez vif (ou, en d'autres termes, si le rayon de courbure de la buse est assez petit).

Le détachement du jet est un point clef pour la génération d'un micro jet avec une bonne stabilité. Ce processus, qui a d'ailleurs été simulé avec FLUENT dans le cadre des calculs théoriques, est obtenu si le rayon de courbure de la buse (au coin supérieur) est de l'ordre du micromètre.

La fabrication des buses micrométriques est très difficile et les buses sont donc assez coûteuses (plusieurs centaines d'euros pour une petite buse en diamant). Pour comprendre le problème, il faut avoir à l'esprit que, pendant l'utilisation de la machine, cette buse va être soumise à des pressions de 50 – 600 bars, que la vitesse de l'eau près du bord peut dépasser les 320 m/s et que le laser soumet la buse à une série de chocs thermiques.

Si l'on recherche des matériaux qui peuvent résister à ces conditions avec une approche de fonction de mérite, on trouve le diamant, le saphir ou le quartz (les autres céramiques dures absorbent trop la lumière, ou sont de trop mauvais conducteurs thermiques).

Il n'est donc pas étonnant que traditionnellement Synova utilisait soit des buses en saphir, soit des buses en diamant. L'usinage abrasif de la silice n'étant pas vraiment plus aisé que celui du saphir et la silice ayant une résistance mécanique et une conductivité thermique inférieures à celles du saphir, les buses en silice n'étaient pas utilisées.

Un des principaux buts de la recherche chez Synova étant la réduction de la largeur de découpe du silicium (premier projet CTI), il fallait donc travailler d'une manière ou d'une autre sur la fabrication et le contrôle qualité des buses.

De nouvelles buses ont été développées de deux façons différentes : d'une part en collaborant avec nos anciens fournisseurs et en cherchant d'autres fournisseurs, et d'autre part en réalisant des buses par micro-lithographie anisotrope dans des plaquettes de silice fondue (deuxième projet CTI, travaux menés principalement par Philippe COUTY).

Des prototypes avaient tout d'abord été réalisés en silicium et les stabilités des jets d'eau étaient bonnes, mais les buses s'usaient très rapidement, même sans laser. Un protocole de fabrication de buses en silice fondue a alors été développé. La stabilité des jets d'eau générés par les buses fabriquées en silice était très similaire à celle obtenue avec des buses en diamant et permettait leur utilisation dans les machines.

Néanmoins, ces buses en silice n'ayant jamais démontré de durée de vie aussi bonne que les buses en diamant, leur fabrication n'a pas été poursuivie plus avant.

5.1.3. Recherche sur les interactions entre le laser et la fibre à jet d'eau

Une des différences importantes entre l'usinage laser classique et l'usinage avec la méthode hybride laser/jet d'eau (Laser MicroJet®) est la possibilité qu'il y ait une interaction entre la lumière et l'eau.

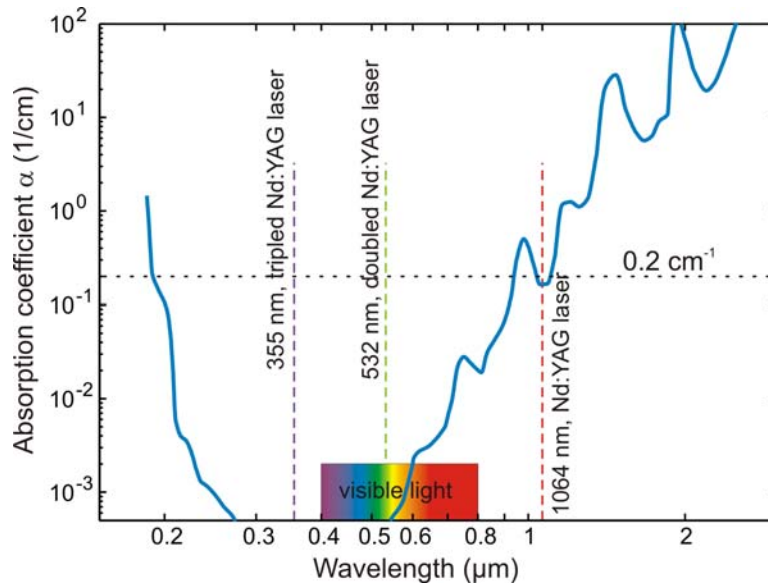


Figure 9 : Spectre d'absorption de l'eau déionisée.

L'absorption du rayonnement dans l'eau est l'interaction la plus évidente (Figure 9) et empêche l'utilisation des lasers CO_2 (longueur d'onde : 5 et 10 μm) avec le Laser MicroJet® en raison de l'absorption trop importante de l'eau dans l'IR. L'absorption du rayonnement dans l'eau influence aussi l'utilisation des lasers Nd:YAG à leur longueur d'onde fondamentale (1064 nm), car :

1. une partie de l'énergie injectée n'atteint pas la pièce à usiner
2. une lentille thermique se forme dans la chambre d'homogénéisation du flux avant la buse.

L'étude de la lentille thermique dans ce système a fait l'objet de la thèse de doctorat du fondateur de Synova S.A., Bernold RICHERZHAGEN [4]. La solution pratique qui a été trouvée à ce problème est que l'espace entre la fenêtre et la buse (voir Figure 1 et Figure 2) soit minimisé sans pour autant influencer négativement la stabilité du jet d'eau.

Avec ma participation active, nous avons étudié et caractérisé deux autres interactions entre le jet d'eau et la lumière qui sont décrites dans les prochaines sections, à savoir la structure des modes et l'effet Raman stimulé.

5.1.3.1. Structure de modes

D'un point de vue optique, le jet d'eau forme le cœur d'une fibre à saut d'indice. Les diamètres de jet d'eau utilisés couramment pour l'usinage sont compris entre 28 μm et 80 μm environ, mais des diamètres plus importants sont également possibles. Avec ces diamètres, la fibre est donc multimode pour toutes les longueurs d'onde utilisées. La superposition des modes donne lieu à un profil d'intensité modulé, semblable à des

speckles, qui peut impacter la performance des résultats d'usinage et qui influence avec certitude la précision de l'alignement entre le laser et la buse [5].

Le profil d'intensité modulé est stable pendant l'usinage surtout dans le cas où une injection directe est utilisée. Ici « injection directe » signifie que le laser n'est pas amené par une fibre au montage de couplage, mais qu'il s'agit de focaliser directement un faisceau Gaussien dans la buse. Ce type de montage est surtout utilisé pour tester de nouveaux lasers. La Figure 10 montre des images MEB de perçages stables effectués avec un laser infrarouge nanoseconde. On y voit clairement l'impact de la distribution d'intensité et de sa stabilité pour différents nombres de pulses laser.

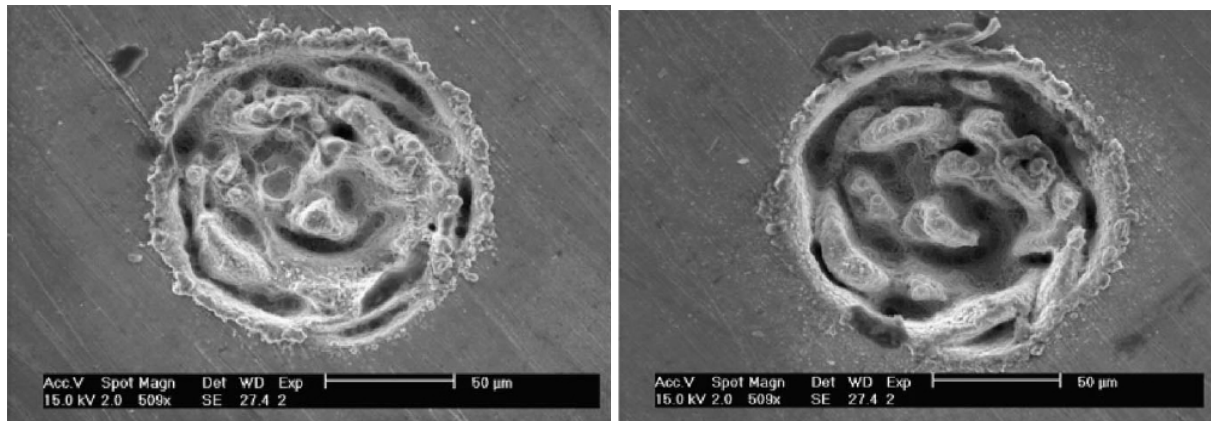


Figure 10 : Images MEB d'un perçage stable effectué sur de l'acier inox en utilisant un laser nanoseconde infrarouge. A gauche 10 pulses, à droite 50 pulses laser.

La Figure 11 montre un autre exemple où la distribution de l'intensité influence le résultat de l'usinage. Il s'agit d'un essai de rayure sur du verre en utilisant un laser UV nanoseconde.



Figure 11 : Images au microscope optique de trois essais de rayure sur verre en utilisant un laser nanoseconde ultraviolet. De gauche à droite, le taux de répétition des pulses a été augmenté et la vitesse de balayage a été diminuée.

Une particularité de la fibre à jet d'eau est sa très grande ouverture numérique ($NA = 0.87$). Il fallait donc vérifier si les théories, qui existaient uniquement pour des fibres à faible saut d'indice, s'appliquaient dans notre cas. La Figure 12 montre quelques distributions d'intensités obtenues avec l'injection directe d'un laser He-Ne dans des jets d'eau de taille différente en utilisant des focalisations ayant des ouvertures numériques entre $NA = 0.06$ et $NA = 0.29$.

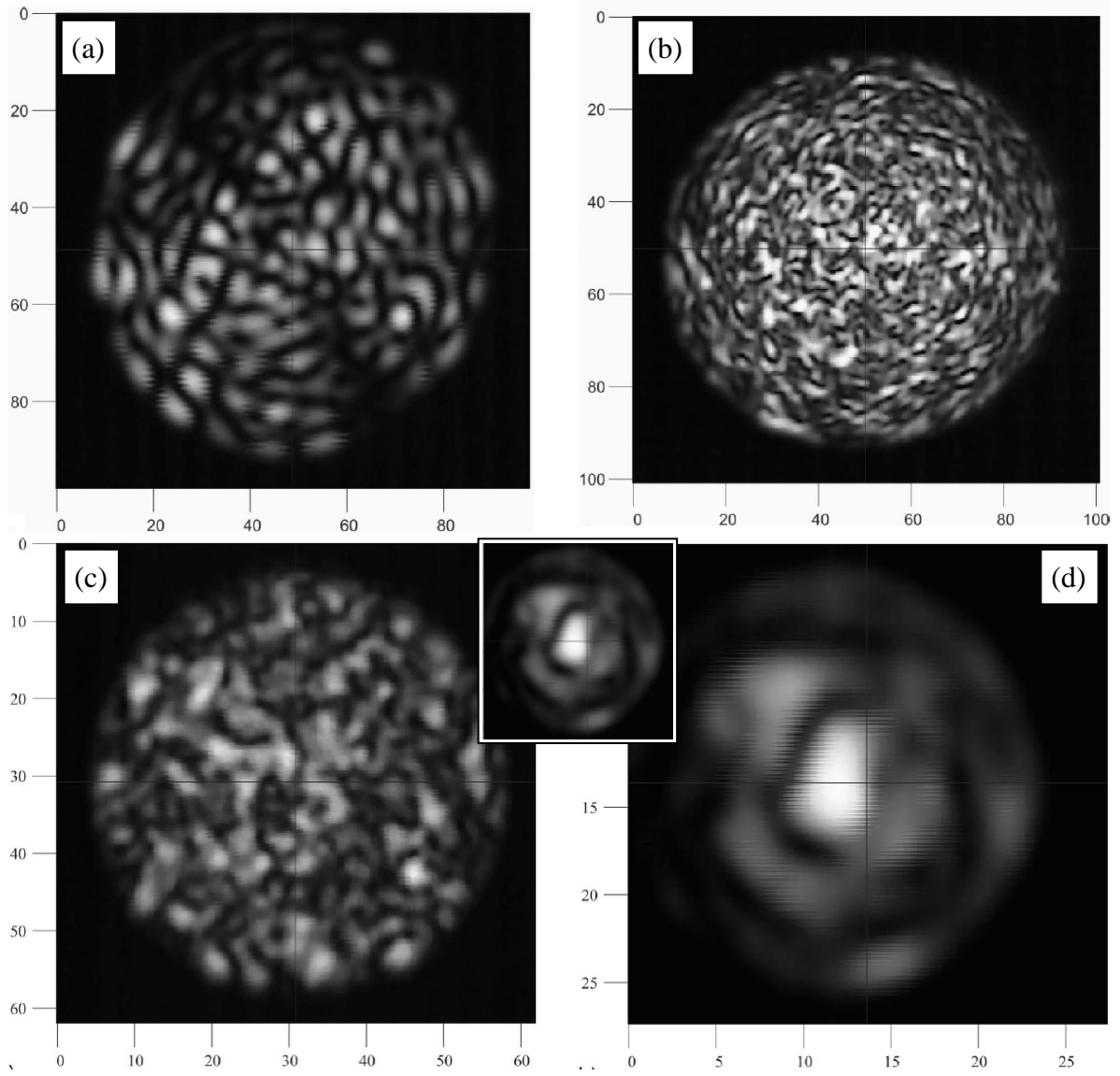


Figure 12 : Images de différentes distributions d'intensité de la lumière à 632 nm injectée directement dans les jets d'eau. Les images (a) et (b) montrent le même jet d'eau (diamètre de 90 μm) injecté avec différentes NA (0.06 pour (a) et 0.29 pour (b)). Les images (c) et (d) montrent différents jets d'eau (diamètre 52 μm pour (c) et 23.2 μm pour (d)) avec une injection de NA = 0.16. La petite image au centre est l'image (d) remise à l'échelle de l'image (c) pour permettre une meilleure comparaison.

De ces images, qui montrent dans chaque cas une granulation plutôt homogène, il est possible d'extraire la taille typique d'un grain de la distribution d'intensité. Cette taille peut être comparée aux prévisions de la théorie développée pour des fibres à faible saut d'indice [6]. Ceci est possible si l'on considère que près du bord, c'est le mode le plus haut qui domine la distribution d'intensité.

La fréquence normalisée V de la fibre avec la NA de couplage utilisée est donnée par $V = (\pi 2a \text{ NA})/\lambda_0$, où a est le rayon de du jet, NA décrit la focalisation et λ_0 est la longueur d'onde de la lumière dans le vide. Les plus grands nombres de modes polarisés linéairement, l et m , sont alors : $l = 2V/(\pi + 1)$ et $m = V/\pi$. Le mode LP_{lm} est en effet caractérisé par la présence de l diamètres d'intensité zéro et m cercles d'intensité zéro. On peut donc calculer les dimensions δ_l et δ_m des grains d'intensité non-nulle proches du bord.

Celles-ci sont comparées dans le Tableau 1 aux tailles typiques des grains d'intensité, λ , mesurés dans trois conditions de couplage différentes.

Tableau 1 : Comparaison entre les tailles des grains d'intensités mesurées λ et les tailles des grains δ_l et δ_m données par la théorie des fibres à faible saut d'indice. (Pour un diamètre du jet d'eau de $2a = 90 \mu\text{m}$, en utilisant $\delta_l = 2\pi a / (2l)$ et $\delta_m = a / m$).

NA	λ (μm)	δ_l (μm)	δ_m (μm)
0.06	6.0	7.8	5.6
0.16	4.0	3.0	2.0
0.29	2.2	1.7	1.1

L'accord entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales est bon, même si pour les deux plus grandes valeurs de NA, les valeurs expérimentales sont supérieures aux valeurs théoriques. La tendance expérimentale de la variation de la taille des grains avec les différentes ouvertures numériques ainsi que l'ordre de grandeur de la taille des grains sont bien décrit par la théorie.

Le fait que les distributions d'intensité soient modulées doit être pris en compte lors de l'élaboration des procédés détaillés d'usinage si une injection directe est utilisée. Il faut, par exemple, effectuer dans tous les cas de petits mouvements circulaires pendant les perçages. La qualité et la reproductibilité du perçage sont ainsi améliorées mais en augmentant le diamètre minimal du perçage approximativement de la taille des grains d'intensité.

Dans les machines où le laser est amené par une fibre jusqu'à la tête de couplage, le mouvement de la tête de couplage est d'autant plus bénéfique que ce mouvement cause une variation du rayon de courbure de la fibre qui alimente la tête de couplage. Les phases entre les différents modes en sont affectées et, en conséquence, le profil d'intensité n'est plus stable dans le temps, ce qui conduit à une absorption homogène de l'énergie laser dans la pièce à usiner.

Pour la même raison, un mouvement de la tête de couplage ou de la fibre qui y amène le laser est préconisé pendant l'alignement du laser dans la buse. La fluctuation du profil d'intensité permet de mieux visualiser le bord de l'image de la fibre ce qui est important pour un alignement précis. Un exemple de l'influence de la précision de l'alignement sur la stabilité du jet d'eau est discuté dans [1]. Typiquement, la distance entre la position du point focal du laser et le centre de la buse doit être stable à quelques micromètres près à tout moment pendant l'usinage.

5.1.3.2. Effet Raman stimulé

Le deuxième type d'interaction entre le jet d'eau et la lumière que nous avons étudié est l'effet Raman stimulé [7]. Cet effet s'est révélé de manière impressionnante en utilisant un laser nanoseconde émettant de la lumière verte à 532 nm (Nd:YVO₄ doublé). En effet, en injectant de la lumière verte à des puissances importantes dans le jet d'eau, celui-ci est devenu rouge brillant. Le même effet a été observé en utilisant un laser UV à 355 nm, non visible, et en observant une lumière Raman visible bleue (Figure 13).



Figure 13 : Photographies d'un jet d'eau (a) sans et (b) avec injection d'un laser UV à 355 nm. La lumière visible émise par le jet est générée par l'effet Raman.

Face à cet effet flagrant, nous avons analysé la lumière émise spectralement et, en comparant avec la littérature, il est apparu clairement qu'il s'agissait d'un effet Raman stimulé avec une très haute efficacité [7]. En effet, pour une longueur d'onde pompe de 532 nm, l'émission est centrée autour de 653 nm, ce qui correspond à une différence de longueurs d'onde de 3483 cm^{-1} , en excellent accord avec le pic à 3484 cm^{-1} de la déconvolution du spectre Raman normal de l'eau [8, 9]. De plus, la lumière émise a une largeur spectrale fine comparée au spectre Raman normal, ce qui atteste de son caractère stimulé.

La lumière Raman n'étant guidée que très partiellement, il s'agit, du point de vue de l'usinage laser, essentiellement d'un mécanisme de pertes. En traçant la puissance au bout d'un jet d'une longueur de quelques centimètres en fonction de la puissance injectée, on obtient un phénomène de saturation (Figure 14).

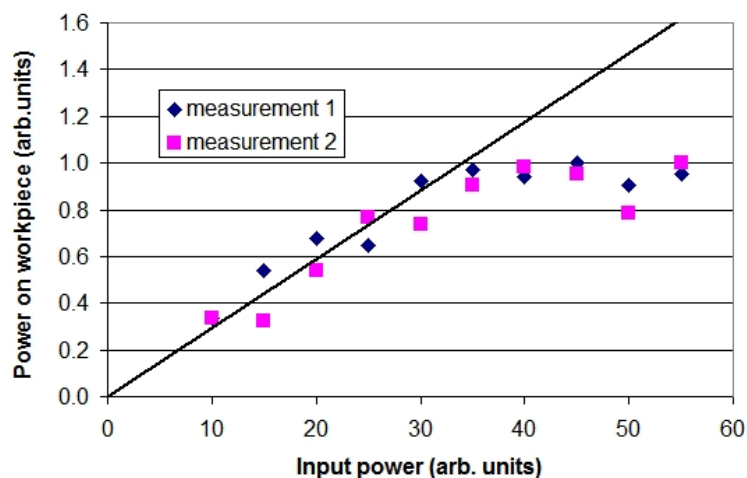


Figure 14 : Puissance au bout du jet en fonction de la puissance injectée (à 355 nm). (Les 2 mesures correspondent à une répétition de l'expérience.)

Une analyse quantitative montre que la diffusion Raman dans le jet d'eau est très efficace à des intensités étonnamment basses. Par exemple, avec un laser émettant à 532 nm, une perte de transmission de 22% a été mesurée à une intensité pompe de 500 MW/cm², ce qui implique que l'efficacité de conversion est encore dans ce cas supérieure à 22% car une partie de la lumière Raman est guidée par le jet et touche aussi le puissance-mètre [7]. Ces grandes efficacités de diffusion Raman sont obtenues, comme dans le cas des fibres conventionnelles, parce que la longueur d'interaction à haute intensité n'est pas limitée par la divergence du faisceau laser.

Il est donc important de retenir que pour éviter les pertes par diffusion Raman, les intensités doivent rester modérées bien que l'on souhaite une puissance moyenne élevée. Il s'agit donc d'utiliser des lasers avec des taux de répétition élevés et, si possible, des pulses pas trop courts (plusieurs centaines de nanosecondes). Le fait d'éviter de hautes puissances crêtes est d'ailleurs également bénéfique à la stabilité du jet d'eau pendant l'usinage et donc à la qualité de découpe (voir section suivante).

5.1.4. Recherche sur le mécanisme de découpe

La vente d'une machine de type Laser MicroJet® (prix > 500 k€) passe toujours par la démonstration au client des performances de la technologie dans le cas de l'application que le client souhaite optimiser. C'est la raison pour laquelle un groupe entier de Synova SA se consacre uniquement au développement des applications pour les clients potentiels. Les paramètres à optimiser sont multiples, surtout en ce qui concerne la procédure d'usinage, et la procédure choisie dépendra, dans de nombreux cas, de l'impact que l'usinage au laser peut avoir sur les étapes qui se trouvent en amont ou en aval dans la fabrication du produit. (Par exemple, une meilleure qualité de découpe peut rendre superflu un post-traitement qui enlève les bavures.)

Outre les recherches présentées dans les sections 5.1.2 et 5.1.3 le groupe de recherche sur le procédé, que j'ai dirigé à partir de 2003, a effectué également des études approfondies sur le mécanisme de découpe. Nous avons en particulier étudié la qualité du résultat de l'usinage laser afin de pouvoir fournir du savoir plus fondamental sur l'interaction lumière-matière aux ingénieurs d'applications. Ces études approfondies ont généralement été conduites en collaboration étroite avec des laboratoires de l'EPFL.

L'exemple que je vais détailler dans cette section concerne « LE » grand défi de Synova SA, à savoir la découpe de plaquettes de silicium en puces (ou *chips*) rectangulaires. Cette application est une application à grand volume, donc qualitativement différente des applications de niches dans lesquelles le Laser MicroJet® était (et est encore aujourd'hui) employé. La technologie établie, que l'on souhaitait concurrencer, était la découpe à la scie diamantée. La capacité à rivaliser avec cette technologie dépend fortement de l'épaisseur des échantillons à découper. Pour les échantillons les plus fins (< 150 µm), la scie perd en qualité alors que le laser gagne. Cette thématique était d'autant plus intéressante industriellement que le marché des chips fins était en pleine expansion en raison des applications smart-card et RFID. La section suivante résume les résultats du travail de fin d'études de Michael DÖTSCHHEL (équivalent d'un M2, 6 mois) que j'ai encadré sur le sujet. Des épaisseurs d'échantillons en silicium de 125 µm ont été étudiées dans ce travail.

5.1.4.1. Zone affectée par la chaleur dans du silicium

La découpe laser obtenue en focalisant un laser sur la pièce à usiner et en expulsant la matière fondue avec un flux de gaz ou d'eau, est un processus purement thermique. La découpe laser cause toujours des dégâts collatéraux plus ou moins importants, selon la vitesse de découpe, la durée des impulsions laser, l'efficacité d'expulsion de la matière fondue et l'épaisseur du matériau. On parle de « zone affectée par la chaleur » (ZAC).

Nous avons observé la ZAC et quantifié son étendue et sa composition en utilisant des traitements chimiques et de la microscopie électronique. De plus, tous les échantillons ont également été testés en résistance à la fracture, qui s'avère être le paramètre le plus important pour des chips fins en silicium, car leurs applications exigent un certain degré d'élasticité (Figure 15).

Les graphes de la Figure 16 résument les résultats des tests de résistance à la fracture que nous avons obtenus. Globalement, l'on peut dire que les chips sont plus sensibles si l'on met la face de sortie en tension plutôt que la face d'entrée. Ici « face d'entrée » désigne la face à partir de laquelle l'outil (jet d'eau avec laser ou scie) pénètre dans l'échantillon. Cette sensibilité de la face de sortie se corrèle bien avec la présence plus importante de défauts sur ce bord des chips.

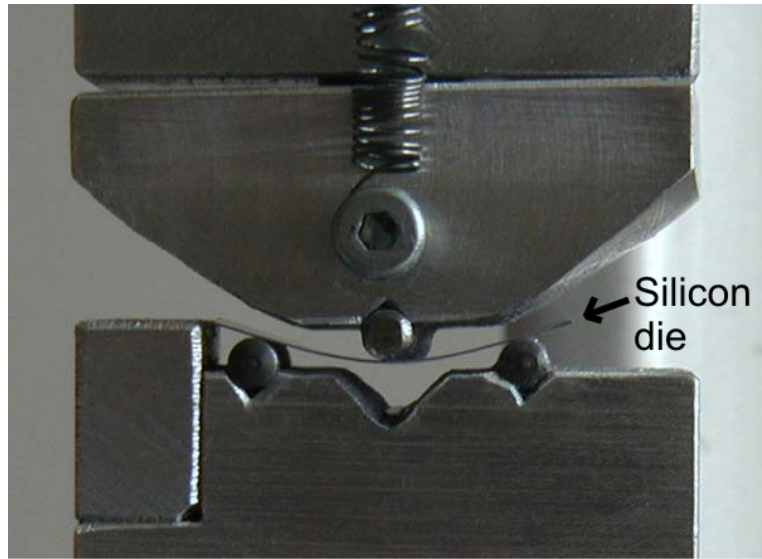


Figure 15 : Chip en silicium d'une épaisseur de 125 μm lors d'un test de résistance à la fracture. Le silicium fin est utilisé pour son élasticité et sa meilleure évacuation de la chaleur (quand collé sur un doigt froid).

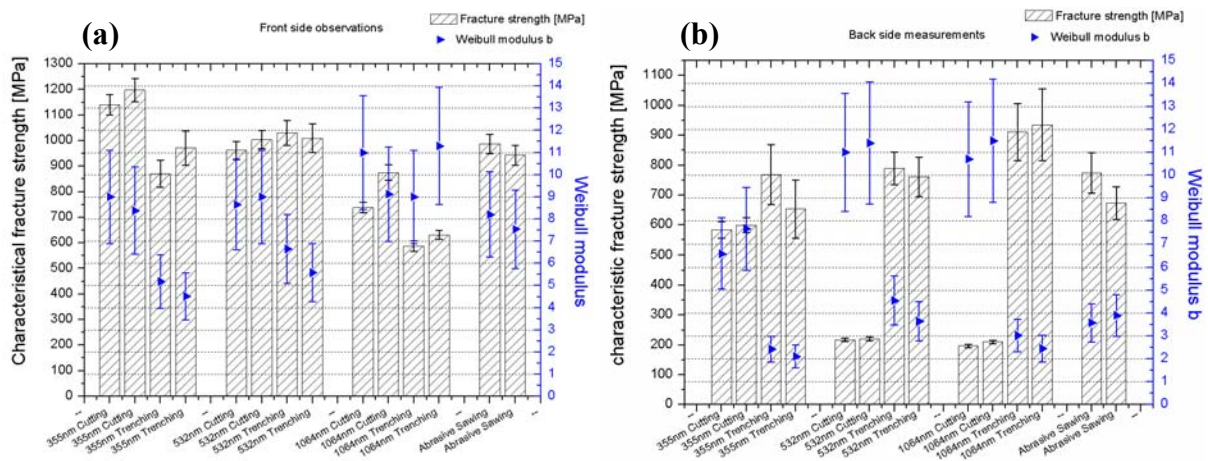


Figure 16 : Résultats des tests de résistance à la fracture (test à trois points). Les barres d'erreur correspondent à un intervalle de confiance de 95%. Le graphe (a) montre les résultats avec la face d'entrée (de l'outil) en tension ; le graphe (b) montre les résultats avec la face de sortie en tension. Les résultats sont d'autant plus reproductibles que le module de Weibull est élevé. La tension caractéristique est définie par la cassure de 63% des échantillons.

Les échantillons découpés en utilisant un laser à 1064 nm ou à 532 nm sont en particulier très fragiles. Le silicium a une absorption relativement faible à ces deux longueurs d'ondes et le laser agit donc sur des volumes relativement grands. La fusion d'un grand volume par pulse pose des problèmes d'expulsion de la matière qui se resolidifie partiellement en contact avec le mur de la coupe et y forme une couche rugueuse (Figure 17(a)). En enlevant cette couche de matière resolidifiée dans un bain au HF, il apparaît de manière plus évidente que le chip est plein d'encoches micrométriques sous cette couche (Figure 17(b)). Les contraintes sont particulièrement fortes dans les angles vifs des encoches et la résistance à la fracture est ainsi réduite.

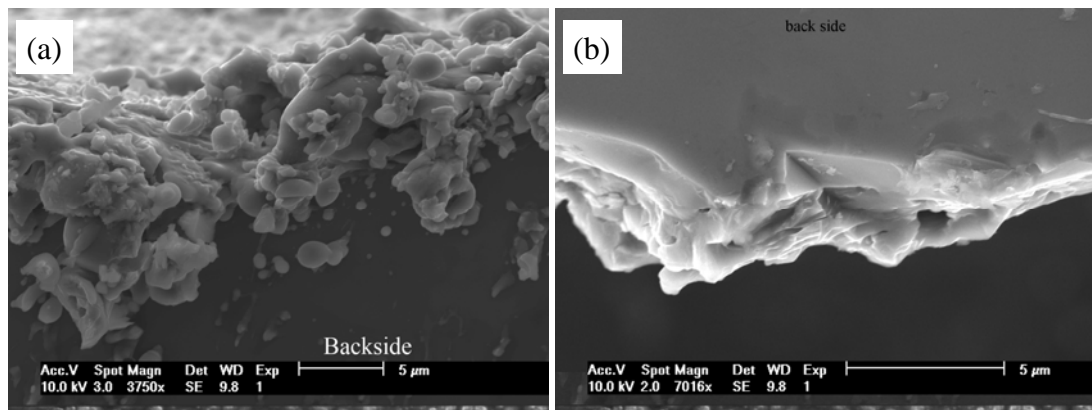


Figure 17 : Images MEB des bords de sortie de chips coupés au laser infrarouge. **(a)** Bord de sortie sans post-traitements montrant des dépôts de matière resolidifiée. **(b)** Bord de sortie sans la matière resolidifiée, montrant un défaut à angle vif.

Pour pallier à ce problème, on peut utiliser un laser UV qui est absorbé dans un volume beaucoup plus petit (mais qui est plus coûteux), ou utiliser une méthode qui est souvent nommée « scibe and break » en anglais et qui est notée par « trenching » sur la Figure 16. Il s'agit de créer une rayure qui ne traverse pas l'échantillon et de casser ensuite l'épaisseur restante de manière contrôlée. L'application de cette méthode améliore la résistance à la fracture de la face de sortie pour les trois longueurs d'onde testées (355 nm dans l'UV, 532 nm dans le visible et 1064 nm dans l'IR). La Figure 18 montre des images de MEB de tranches de chips séparées par cette méthode. Un bord de sortie (ou bord arrière) sans défaut est visible tout en haut dans la Figure 18(a).

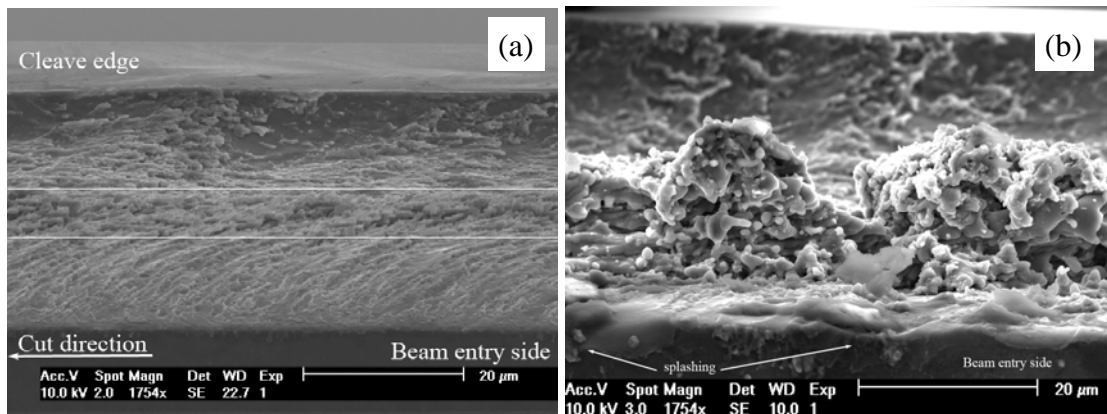


Figure 18 : Images MEB de tranches de chips séparées par « trenching ». **(a)** Chip rayé par un laser à 532 nm. La bande supérieure dans l'image (cleave edge) est la partie de l'épaisseur qui a été cassée. Les deux traits blancs au milieu indiquent la zone préférentielle pour le dépôt de la matière fondue. **(b)** Chip rayé par un laser à 1064 nm. On voit la grande quantité de matière resolidifiée déposée sur les bords de la rayure, dans la zone délimitée par les traits blancs en image (a).

Le « trenching » a cependant aussi ses désavantages. En particulier, la matière fondue, tout comme l'eau, doivent ressortir de la rayure en direction du jet incident. L'éjection de la matière fondue est donc plus difficile, ce qui se traduit par une augmentation de la matière redéposée (Figure 18(b)) et le retour du jet d'eau génère une augmentation du brouillard fin au dessus de l'échantillon.

Ce brouillard est à l'origine d'un défaut des bords d'entrée désigné par « splashing » sur la Figure 18(b). Malgré le flux d'air qui entoure le jet d'eau, il peut arriver qu'une goutte s'attache au jet d'eau. Cette perturbation massive casse le jet d'eau localement (comme sur la dernière photo de la Figure 5) et la lumière n'est donc plus guidée à partir de cet endroit. La lumière sort d'une telle cassure en formant un cône avec un angle d'ouverture d'environ 40° (voir Figure 7(b)). Lorsque la perturbation s'approche de l'échantillon, une « flaque » de matière fondue, dont le diamètre dépasse celui du jet d'eau, est créée. La partie intacte du jet, qui suit l'interruption, tombe donc dans la matière fondue et laisse une empreinte caractéristique sur la face avant. Le bord d'entrée n'est pas droit à ces endroits et l'on peut souvent voir des traces de la matière fondue qui s'est resolidifiée en giclant dans des directions radiales par rapport à la courbure du bord d'entrée. C'est la raison pour laquelle nous avons surnommé ce type de défaut « splashing ». La Figure 18(b) en montre un exemple relativement petit.

La procédure de « trenching » améliore donc fortement la qualité des bords de sortie, mais le taux de « splashing » est plus important pour cette méthode de séparation. L'influence nocive des défauts de « splashing » se montre par la réduction de la résistance à la fracture d'environ 25% des bords d'entrée pour deux des trois longueurs d'ondes testées (Figure 16(a)).

En résumé, la Figure 16 montre qu'il est possible de concurrencer la scie dans une application standard (découpe de silicium d'épaisseur 125 μm) en utilisant du « trenching » avec un Laser MicroJet® à 532 nm. Cette partie du travail de fin d'études a donc permis de relier les différents défauts de structure à la résistance à la fracture des chips et de quantifier cette dernière.

Un autre résultat de ce travail, ayant toutefois une importance pratique moindre, est une connaissance plus détaillée de la Zone Affectée par la Chaleur (ZAC). Nous avons déjà discuté la présence de matière resolidifiée sur les tranches des chips et les irrégularités présentes sur les arêtes, qui constituent la couche extérieure de la ZAC.

La microscopie électronique en transmission, qui nécessite une préparation des échantillons contraignante (Figure 19(a)), révèle plus de détails (Figure 19(b)).

L'épaisseur de la couche de matériau amorphe (c), qui restait après la préparation, était inférieure à 500 nm. La Figure 19(b) montre que, sous la couche amorphe, l'on trouve une couche qui a été déformée plastiquement (b), mais qui est restée cristalline. En raison des nombreuses dislocations, elle apparaît très sombre dans les images MET et son épaisseur est d'environ 200 nm. On trouve ensuite le monocristal à proprement parler (d) dans lequel s'étendent de temps en temps des dislocations (a).

Des attaques chimiques adaptées révèlent des défauts cristallins qui sont eux aussi induits par la découpe et qui peuvent apparaître à des distances de plusieurs dizaines de microns du bord du chip pour la découpe complète avec le laser infrarouge (Figure 20(a)). Pour des conditions plus favorables, on voit sur la Figure 20(b) que les défauts cristallins ainsi révélés sont préférentiellement concentrés autour des défauts de découpe (« splashing » et autres). En fait, les défauts cristallins sont concentrés autour de tout défaut du bord des chips. La Figure 20(c) montre le cas d'un chip séparé par « trenching ». La face arrière a alors été clivée, et le point de départ des dislocations correspond à un changement du plan de clivage.

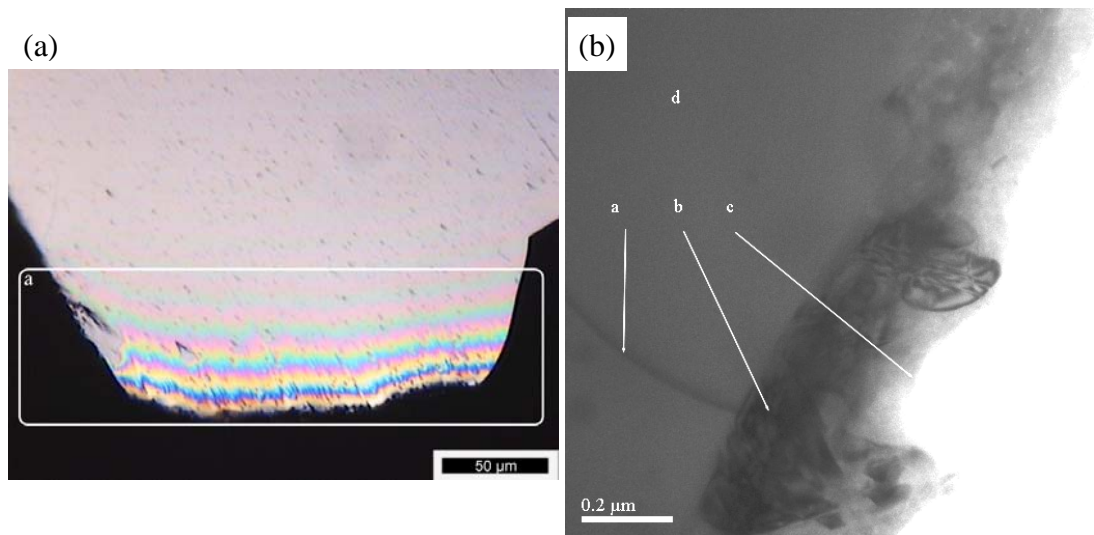


Figure 19 : **(a)** Image d'un chip qui a été préparé pour l'observation au MET. Sur la partie (a), on voit des effets d'interférence dus à la très faible épaisseur du silicium. **(b)** Image MET d'un chip à une profondeur de 60 μm sous la surface. On voit le matériau redéposé (amorphe, c), une zone qui a été déformée plastiquement (cristalline avec dislocations, b) et le monocristal (d) avec une dislocation qui s'étend dans le cristal (a).

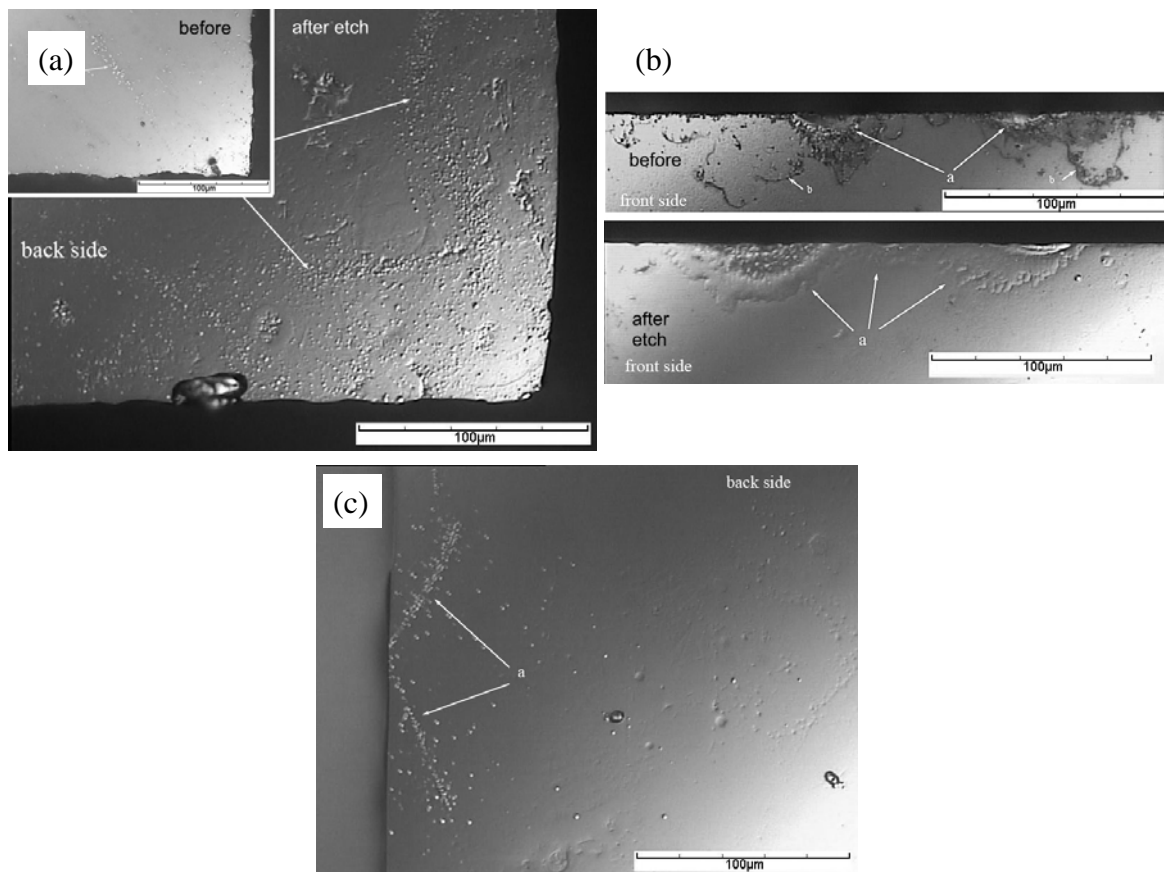


Figure 20 : **(a)** Images MEB de la face arrière près du bord de découpe (coupe complète, laser IR) avant et après attaque chimique. On distingue une ZAC d'environ 60 μm de large **(b)** Images MEB de la face avant près du bord de découpe (« trenching », laser IR) avant et après attaque chimique. On distingue deux défauts de type « splashing » et une fine zone de défauts cristallins autour des « splashings ». **(c)** Images MEB de la face arrière près du bord de découpe (« trenching », 532 nm) après attaque chimique. Des dislocations ou nano fissures partent d'un défaut créé pendant le clivage.

5.1.4.2. Découpe de métaux fins

Concernant la découpe de métaux fins (par exemple l'acier inox ou des alliages à mémoire de forme), une comparaison qualitative entre la découpe Laser MicroJet® et la découpe laser classique (avec expulsion de matière par un gaz de découpe), à durée d'impulsion laser comparable, met en évidence les avantages suivants pour la méthode hybride :

- (i) Le jet d'eau, de par son incompressibilité, exerce moins de force sur la pièce à usiner que le flux de gaz.
- (ii) L'expulsion de la matière fondue est plus complète dans le cas du jet d'eau et les bavures lors de la coupe de métal sont alors moins prononcées ou complètement absentes.
- (iii) Le flux d'eau avec sa grande capacité thermique refroidit la pièce à usiner plus efficacement que le flux de gaz.

Le seul désavantage de la méthode hybride est l'impossibilité d'assister la découpe en utilisant une réaction chimique exothermique comme c'est souvent le cas pour la découpe laser classique de métaux qui utilise généralement de l'oxygène comme gaz réactif.

Grâce à l'expulsion beaucoup plus efficace de la matière fondue par le jet d'eau, il est en plus de cela possible de couper du métal fin avec des lasers de type Q-switch, ce qui est inefficace en découpe laser classique en raison de leur faible énergie par pulse. La possibilité d'utiliser de manière économique des lasers avec des durées d'impulsion plus courtes ($< 1\mu s$) permet de diminuer encore l'épaisseur de la ZAC. Une diminution de la ZAC est un avantage considérable pour certaines applications du domaine biomédical par exemple, où de coûteux post-traitements sont nécessaires si l'on utilise la découpe laser classique (Journaux techniques [2]).

En résumé, nous avons montré que la méthode hybride est adaptée à la découpe de précision de matériaux fins tels qu'ils sont utilisés pour la fabrication de masques de soudure ou de stents.

5.1.5. Collaborations

En parallèle des projets de recherche à proprement parler, nous avons cultivé des collaborations privilégiées avec certains de nos fournisseurs, qui ont finalement donné lieu à de petits projets de R&D. On peut ainsi citer:

- Les fournisseurs laser avec lesquels nous avons « customisé » des lasers satisfaisant les besoins de notre procédé un peu particulier : Trumpf (Allemagne), Quantronix (Etats-Unis), Lee Laser (Etats-Unis), IPG (Allemagne).
D'autres fournisseurs laser nous ont laissé tester leurs appareils standard afin de déterminer leur potentiel dans notre procédé : Lightwave Technologies (Etats-Unis), Lambda Physik (Allemagne), JenOptik (Allemagne), Coherent (France) et Spectra Lasers (Angleterre).
- Une mini-pompe à eau générant jusqu'à 1000 bars sans fluctuations de pression a été développée avec Techlab GmbH (Allemagne). Je suis convaincu que cette pompe a entre temps dû remplacer définitivement les grandes pompes adaptées à la découpe par jet d'eau que nous avons utilisées auparavant faute de mieux, et dont seule une fraction du flux était utile si la pompe alimentait une seule machine de découpe.
- Finalement, je ne peux pas omettre de mentionner également les fabricants de buses en diamant pour la génération de jets d'eau laminaires de diamètre 30 micromètres, qui ont fait de gros efforts pour comprendre et satisfaire les besoins de Synova : Sugino Corp (Japon) et Gardella SARL (Italie).

5.2.2004 – 2011 : Maître de Conférences Institut Fresnel, Marseille (France)

5.2.1. Contexte et description générale

5.2.1.1. Historique et définition de l'endommagement laser

La problématique de l'endommagement laser existe pratiquement depuis l'invention du laser lui-même. On observe que les matériaux optiques, bien que « transparents » sont endommagés si l'intensité lumineuse dépasse un certain seuil, le seuil d'endommagement laser. Le seuil d'endommagement laser dépend de nombreux paramètres. La longueur d'onde et la durée de l'impulsion ainsi que le nombre de tirs par site jouent des rôles majeurs. Pour les durées d'impulsion nanoseconde, l'endommagement laser est initié par des précurseurs de taille nanométrique. La recherche en endommagement laser évolue avec la qualité des matériaux optiques et vice versa.

Dans l'équipe MAP2, notre travail vise à la compréhension des mécanismes d'endommagement laser de matériaux optiques de haute qualité et à l'amélioration des performances des composants optiques. Nos résultats de recherche ont typiquement deux types de répercussions sur le développement technologique de la photonique de haute puissance :

- Premièrement, à relativement long terme, les fabricants de matériaux optiques peuvent développer des procédés de fabrication permettant d'augmenter la tenue au flux de leurs matériaux.
- Deuxièmement, à court terme, les utilisateurs de matériaux optiques peuvent adapter la conception de leurs instruments à la performance des matériaux disponibles sur le marché.

Ces objectifs nécessitent le développement d'une métrologie adaptée. Afin de caractériser les matériaux optiques en termes de leur performance d'endommagement laser, nous sommes aussi amenés à développer de nouvelles méthodes d'analyse ou à améliorer les méthodes d'analyse existantes. Un travail important en ce sens a été effectué concernant le développement de méthodes photothermiques. Ces méthodes d'analyse sont non destructives et permettent de mesurer de très faibles absorptions de manière localisée. Des efforts plus récents, que j'entreprends avec le Prof. Jean-Yves Natoli, concernent l'application des spectroscopies optiques au problème de l'endommagement laser.

L'endommagement laser touchant tous les composants optiques à des intensités plus ou moins élevées, il faut examiner l'ensemble des matériaux optiques qui sont utilisés dans les composants optiques modernes, ce qui inclut par exemple: les couches minces optiques, les matériaux transparents amorphes, les cristaux biréfringents, les cristaux non linéaires, les matériaux laser-actifs et, depuis peu, les matériaux micro et nano structurés. De plus, chaque matériau a un comportement différent suivant la gamme de longueur d'onde qui est utilisée ainsi que suivant la durée d'impulsion laser considérée. Notre groupe a pendant les dernières années travaillé sur pratiquement toutes ces variantes de l'endommagement laser.

Dans ce contexte, je suis responsable de :

- L'étude de l'endommagement nanoseconde dans les cristaux non-linéaires (1 thèse soutenue, un contrat de collaboration avec le CEA en cours, plusieurs contrats de collaborations avec le CNES et THALES LASER).

- L'étude en régime continu et pulsé sur des matériaux micro- et nano-structurés. (1 projet FEDER, 1 stage d'alternance en M1, 1 stage de M2 avec Silios Technologies).

Je suis responsable, avec le Prof. Jean-Yves Natoli de :

- L'analyse non-destructive par spectroscopie optique en lien avec l'endommagement laser (1 thèse soutenue, 1 thèse en cours, un contrat de collaboration avec le CEA en cours, deux autres terminés).

Les sections 5.2.2 et 5.2.3 résument les résultats obtenus sur ces sujets.

Avant d'aborder les résultats de recherche, il me paraît préalablement important de résumer l'état de l'art sur les mesures d'endommagement laser, ce qui fait l'objet de la section suivante.

5.2.1.2. Résumé des procédures de mesures d'endommagement laser

Les premières mesures d'endommagement laser reportées dans la littérature scientifique ont montré une grande dispersion des résultats pour le test d'un seul composant par différents laboratoires et différents chercheurs. Il est ainsi apparu évident qu'une standardisation des procédures de tests était nécessaire afin d'améliorer la comparabilité des mesures de la communauté internationale. Les procédures de mesures d'endommagement laser ont alors été définies en 2000 et 2001 dans les normes ISO 11254-1 et 11254-2. Une révision des ces normes a été effectuée récemment et la nouvelle version a été publiée en 2011 sous les numéros ISO 21254-1 à 21254-4. Cette section résume le contenu des normes tout en mentionnant les progrès récents.

Il y a deux possibilités pour caractériser l'endommagement laser :

- soit l'on mesure la *probabilité d'endommagement*, P en %, à une certaine Intensité (W/cm^2) ou fluence (J/cm^2) avec un diamètre de faisceau laser donné,
- soit l'on mesure la *densité de dommages*, D (en dommages/ mm^3 ou dommages/ mm^2), induits par une irradiation avec une certaine intensité (W/cm^2) ou une certaine fluence (J/cm^2).

Les deux méthodes présentent des avantages et des inconvénients liés à leur différence en termes de *volume sondé*. L'avantage de la *mesure des densités de dommages* est que c'est une mesure complète de l'échantillon qui fournit des résultats comparables quelle que soit l'installation, si la méthode de détection des dommages est la même. Ses principaux inconvénients sont sa mise en œuvre complexe et sa gourmandise en matériau utilisé au cours du test. L'avantage de la *mesure des probabilités d'endommagement* est que cette mesure permet de comparer facilement différents composants ou différentes situations sans avoir besoin de beaucoup de matériau à tester ou de lasers très puissants. Son inconvénient majeur est que des mesures faites sur différentes installations sont difficilement comparables.

De manière pratique, une mesure de probabilité consiste en une irradiation, dans des conditions identiques, de n sites différents et assez espacés pour ne pas s'influencer mutuellement. Souvent on réalise une détection d'endommagement in situ en plus de l'observation ex situ du composant, les deux permettant de connaître le nombre k de sites endommagés. L'estimation de la probabilité d'endommagement P est simplement donnée par $P = k/n$ [10].

Une mesure de densité de dommages peut être effectuée de deux manières : Soit en utilisant un laser qui permette d'endommager le matériau sur une surface bien plus grande

que l'étendue d'un dommage créé [11], soit en un seul tir en utilisant un laser qui permette d'endommager le matériau sur une surface de l'ordre de quelques cm^2 [12]. Dans le premier cas, il faut endommager une surface suffisante en balayant le laser sur l'échantillon. Dans le deuxième cas, il faut de grandes installations dont seuls quelques exemplaires existent à ce jour dans le monde. Dans les deux cas, il faut générer une carte des fluences qui indique à quelle fluence a été soumise quelle zone de l'échantillon. Après la phase d'irradiation, l'échantillon est analysé sous un microscope automatisé qui comptabilise les dommages. Les densités de dommages sont obtenues en mettant en relation la carte des endommagements avec la carte des fluences.

Pour les mesures de *probabilité d'endommagement*, le matériau peut être soumis à un pulse par site irradié ou à plusieurs pulses par site irradié. Si l'on utilise plusieurs pulses par site, on a en outre le choix d'utiliser une fluence constante ou de l'augmenter jusqu'à détection d'un endommagement.

On parle d'une **mesure 1-on-1** (one-on-one) si une seule impulsion laser est utilisée par site [10]. Ce type de mesure se prête plus facilement à des modélisations, car l'éventualité que le matériau ait été modifié par les pulses précédents est exclue.

On parle d'une **mesure S-on-1** (S-on-one) si S impulsions laser de même fluence sont utilisées sur un site [13]. Ces mesures ont une grande importance pratique car c'est en général dans ce mode que l'on utilise les systèmes optiques. Souvent on observe un effet de « fatigue » lors de ces mesures, caractérisé par une diminution du seuil d'endommagement quand le nombre d'impulsions par site augmente.

On parle d'une **mesure R-on-1** (R-on-one) si chaque site est soumis à une rampe de fluences jusqu'à cassure du site [14]. Ces mesures donnent une idée rapide de la tenue au flux d'un composant, mais ne sont pas facilement interprétables. La comparaison entre mesures S-on-1 et mesures R-on-1 peut servir à détecter un effet de conditionnement laser (ou recuit laser).

Pour les mesures de *densités de dommages*, seul le mode 1-on-1 est utilisé de manière standard. Lors d'une utilisation des modes multi-tirs, il serait très problématique de faire un comptage du nombre de sites endommagés car généralement les endommagements croissent avec chaque nouveau pulse une fois qu'ils ont été créés [15]. Une fusion entre endommagements voisins est donc à prévoir, ce qui rend un comptage correct impossible.

Pour les deux types de mesures, *probabilité d'endommagements* ou *densité de dommages*, il est important de bien caractériser le faisceau laser. Idéalement, il faudrait enregistrer les distributions spatiales et temporelles de chaque pulse laser [11]. A défaut, il est nécessaire de connaître la distribution spatiale et temporelle typique des pulses et les déviations statistiques à attendre. Au sein d'un même laboratoire, on trouve souvent des barres d'erreur d'environ 10% en fluence [16], mais une mesure absolue de la fluence pour comparer les travaux de plusieurs laboratoires s'avère elle moins précise [11].

Lors d'une mesure de probabilités d'endommagement en fonction de la fluence, on parle souvent d'un *seuil d'endommagement laser*. Ce seuil est caractéristique pour le matériau considéré uniquement pour les conditions de test utilisées. La fluence seuil correspond en fait à la fluence à laquelle la densité de dommages atteint la limite de détection du test en probabilité. En particulier, si l'on augmente la surface irradiée, cette limite de détection diminue et habituellement, le seuil diminue lui aussi.

Sous certaines conditions, il est possible de convertir par un calcul un test en probabilité en test en densité et vice-versa en interprétant la probabilité d'endommagement $P(F)$ comme la probabilité de présence sous le faisceau de défauts initiateurs dont la densité

spatiale peut être confondue avec la densité des dommages $D(F)$ mesurée. On obtient ainsi : $D(F) = -\beta \ln(1 - P(F)) / S_{eff}$ [17]. Pour que cela soit possible, il faut que :

- le profil spatial du laser utilisé pour le test en probabilité soit Gaussien (et ses paramètres connus).
- on n'observe pas plus d'un endommagement par site irradié lors de la mesure de la probabilité d'endommagement.
- la grandeur $\delta = k / (n S_{eff})$, en fonction de la fluence crête F , puisse être décrite par une loi de puissance de type $\delta(F) = \alpha F^\beta$. S_{eff} désigne la « surface effective » [10], qui correspond pour un faisceau Gaussien à la moitié de sa surface à $1/e^2$.

Le dernier point implique que la conversion probabilité \rightarrow densité de dommages ne puisse se faire que dans la gamme de fluences pour laquelle on observe $0 < P(F) < 1$ qui selon la taille de faisceau utilisée peut être assez étroite.

Un montage d'endommagement laser schématique, tel qu'il est utilisé pour des tests en probabilité d'endommagement, est présenté en Figure 21. Pour des tests en densité de dommages, la détection in situ n'est pas nécessaire, car ces tests sont toujours effectués en mode 1-on-1. Outre le fait qu'une détection in situ permette l'automatisation de la mesure, la motivation la plus importante pour l'implémentation d'une détection in situ est d'éviter de tirer sur un site déjà endommagé lors de tests multi-pulses. Une détection in situ évite alors la croissance des dommages sur une étendue qui peut facilement aller au-delà de la distance intersites, ce qui fausserait la mesure. De plus, afin d'éviter des erreurs dans le comptage du nombre de pulses avant endommagement, il est souhaitable que la détection in situ soit aussi sensible que possible.

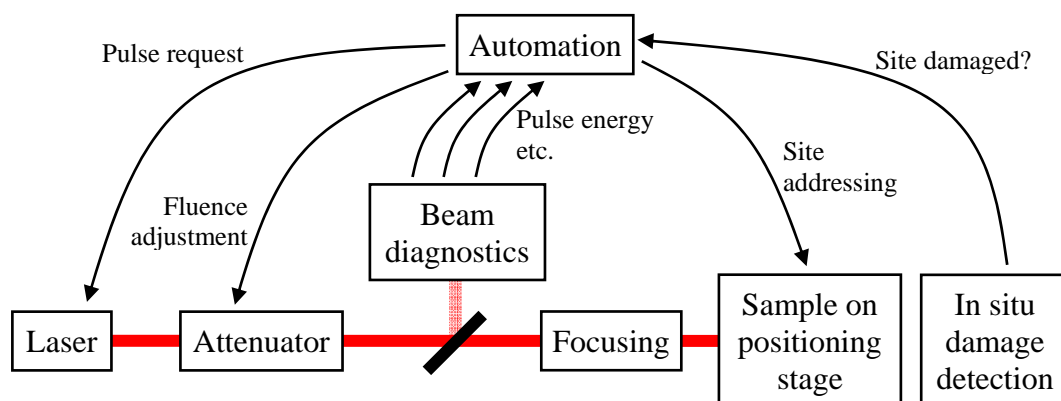


Figure 21 : Schéma d'un montage d'endommagement laser.

5.2.2. Endommagement laser dans les cristaux non linéaires

Le travail sur les cristaux non linéaires a été initié par les Prof. Mireille Commandré et Jean-Yves Natoli. Il s'est concrétisé en 2005 par une thèse financée par la DGA que j'ai co-encadrée avec Jean-Yves Natoli (thèse de Mlle Anne Hildenbrand). La collaboration avec la société Cristal Laser (Nancy), le partenaire industriel du projet, a été très productive. La thèse a avant tout fourni un set très complet de données fiables sur l'endommagement dans les cristaux de RbTiOPO_4 (RTP), de KTiOPO_4 (KTP) et de LiB_3O_5 (LBO). Complétées par les données émanant de nos projets avec le CEA où des études similaires sur le $\text{KH}_{2-x}\text{D}_x\text{PO}_4$ (KDP, DKDP) sont menées, nous disposons d'un large éventail de données indispensable à l'élaboration d'une vision globale et de la compréhension des différents effets et mécanismes qui apparaissent lors de l'endommagement laser dans les cristaux non linéaires.

Afin de parvenir à acquérir des données fiables, il nous a fallu tout d'abord améliorer la métrologie de l'endommagement laser dans ces matériaux non linéaires et biréfringents.

5.2.2.1. *Métrologie de l'endommagement laser dans les cristaux non linéaires*

Les échantillons de cristaux non linéaires sont en général coûteux et de dimensions millimétriques. Ceci a plusieurs conséquences au niveau de la planification d'un test d'endommagement :

- Afin de minimiser les coûts, on préférerait travailler avec de petites distances intersites. On pourrait même aller jusqu'à envisager de superposer plusieurs tests d'endommagement dans la direction de propagation de la lumière (si l'échantillon est plus long qu'environ dix longueurs de Raleigh du faisceau focalisé dans le matériau). En premier lieu, il faut donc vérifier si le profil spatial du faisceau focalisé est indépendant du matériau dans lequel on focalise et, dans le cas contraire, corriger pour les aberrations rencontrées par un calcul (section 5.2.2.1.a). Le deuxième point à considérer est la taille des endommagements qui sont créés, car elle conditionne la distance minimale entre deux sites voisins (section 5.2.2.1.b).

- La fiabilité d'une mesure de probabilité d'endommagement augmente avec le nombre de sites testés. S'il est impossible d'utiliser beaucoup de sites sur un petit composant, il faut faire un calcul rigoureux des incertitudes de la mesure réalisée. La section 5.2.2.1.c résume la méthode pour le calcul des barres d'erreur en probabilité que nous avons développée. Les courbes de probabilité d'endommagement en fonction de la fluence que l'on obtient sont ensuite comparées à différents modèles. La comparaison entre modèle et expérience se fait le plus fréquemment sous forme d'un fit de la courbe provenant du modèle aux points expérimentaux. Cependant, les logiciels que l'on utilise habituellement pour fitter des données se basent sur une statistique standard (minimisation du χ^2) qui n'est pas adaptée aux mesures de probabilité. La section 5.2.2.1.d détaille ce problème et donne les premiers résultats d'une approche rigoureuse.

En plus des difficultés engendrées par le coût et la taille des échantillons, il faut aussi tenir compte des éventuels effets non linéaires non souhaités [18, 19]. C'est-à-dire avant tout l'autofocalisation (section 5.2.2.1.e), mais aussi la génération parasite de nouvelles fréquences. Ce dernier point sera discuté dans la section 5.2.2.4 qui traite de la coopérativité du mécanisme d'endommagement.

5.2.2.1.a. Aberrations lors de la focalisation

Des tests d'endommagement laser qui visent à évaluer la résistance à l'endommagement dans le volume du matériau peuvent en principe être conduits avec des faisceaux focalisés sur des diamètres de quelques micromètres, tailles suffisantes pour mettre en évidence un comportement identique à celui qui est observé à plus grande échelle [20].

Pour la focalisation d'un faisceau Gaussien dans le vide, l'expression $\phi_0 = \lambda_0 / (\pi \omega_0)$ relie le demi-angle de convergence ϕ_0 , la longueur d'onde dans le vide λ_0 et le rayon du point focal dans le vide ω_0 [21]. Lors du passage du faisceau dans un matériau homogène et isotrope d'indice optique n la longueur d'onde devient $\lambda_n = \lambda_0/n$ et l'angle ϕ_n des rayons à $1/e^2$ obéit à la loi de réfraction $\sin(\phi_0) = n \sin(\phi_n)$. Le rayon du point focal dans le matériau ω_n est donc pratiquement identique au rayon du point focal dans le vide ω_0 , si $\arcsin(\sin(\phi_0)/n) \approx \phi_0/n$. En prenant une longueur d'onde $\lambda_0 = 500$ nm et un indice $n = 1.5$, une augmentation relative de ω_0 de moins de 1% est alors attendue pour $\phi_0 < 18.5^\circ$ ce qui correspond à une ouverture numérique du faisceau incident de $NA < 0.317$ et $2\omega_0 = 1$ μm . Lors d'expériences d'endommagement laser dans un matériau isotrope, on obtient donc le même diamètre du point focal que celui mesuré dans l'air.

Par contre, la focalisation d'un faisceau dans un matériau anisotrope modifie le profil spatial au point focal. Le problème a été traité pour un faisceau *flat-top* (même intensité sur tout le diamètre) par un groupe de l'Université de Bergen en Norvège. Ils ont en particulier développé une formulation intégrale approximative qu'il est facile d'implémenter dans un logiciel de calcul tel que Mathematica ou Matlab [22]. La Figure 22 montre la comparaison des profils spatiaux calculés et mesurés (après avoir traversé 10 mm du cristal KTP) pour un faisceau dont le point focal dans l'air a un diamètre de 7 μm [19].

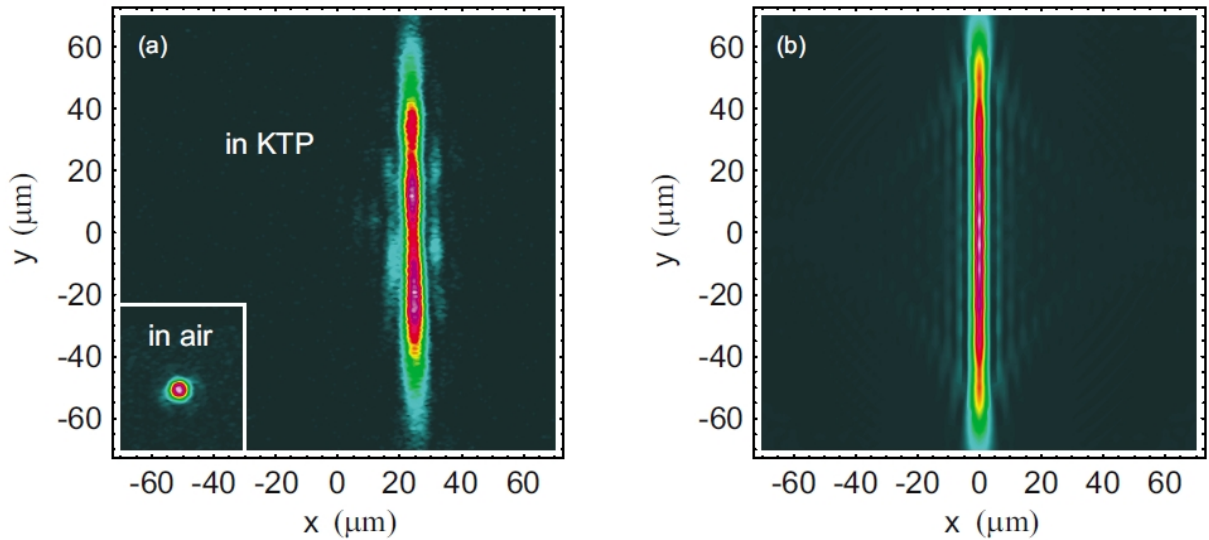


Figure 22 : Profils spatiaux au point focal après avoir traversé 10 mm de KTP. **(a)** profil expérimental et **(b)** simulation. (Lumière polarisée rectilignement parallèlement à l'axe Z du cristal. Diamètre du point focal dans l'air de 7 μm et $\lambda = 1064$ nm)

Ceci illustre que dans certaines conditions, de fortes aberrations apparaissent dans le faisceau laser, induisant un étalement de l'énergie de l'impulsion sur une surface bien supérieure à celle du disque qui serait mesuré dans l'air. Nous avons donc dans le matériau anisotrope une fluence inférieure à celle que l'on attend. Les indices du matériau vus par les rayons sagittaux et tangentiels sont différents. Les deux types de rayons sont ainsi focalisés dans deux plans différents [22], tous les rayons ne sont donc plus concentrés dans un plan

unique (plan focal idéal). En conséquence, la biréfringence a tendance à diminuer l'intensité maximale que l'on peut obtenir sur l'axe optique. Cette influence néfaste est d'autant plus importante que la distance entre point focal et face avant du composant est grande et que la différence entre les indices de réfraction impliqués est grande (Figure 23).

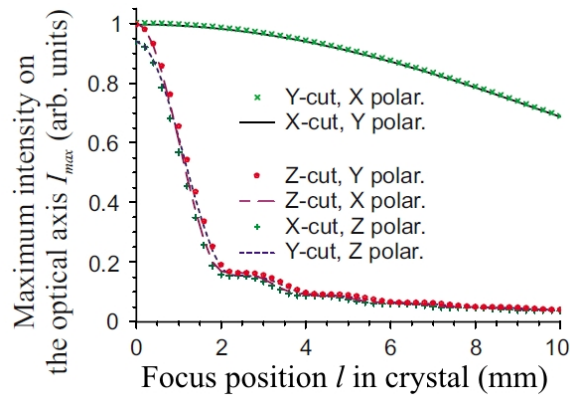


Figure 23 : Intensité maximale atteinte dans le cristal en fonction de la distance l entre la face avant du composant et le point focal. L'effet est plus prononcé si la direction de propagation ou la polarisation de la lumière est parallèle à l'axe Z du cristal, car dans KTP : $n_Z \gg n_Y > n_X$. Pour plus de détails sur les notations, voir section 5.2.2.2.a.

Le seuil d'endommagement *apparent* du composant dépend donc de la profondeur sous la surface à laquelle on focalise le faisceau. Et, comme un modèle adapté existe, il est en principe possible d'extraire le seuil d'endommagement réel des données en les *fitant*. Un exemple pour cette procédure est présenté en Figure 24. La forme inhabituelle de la fonction de fit est due aux interférences entre les rayons sagittaux et tangentiels formant le profil d'intensité.

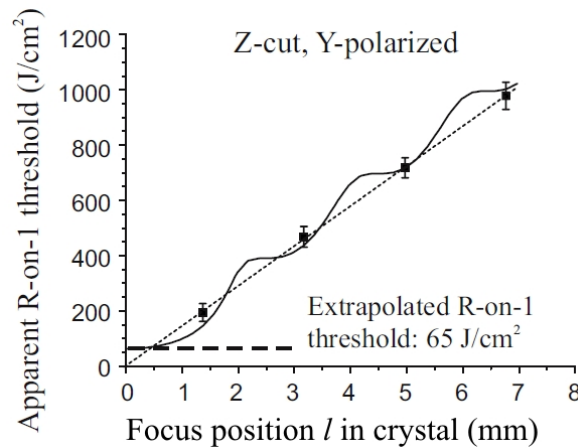


Figure 24 : Fit des seuils d'endommagement *apparents* de KTP en mode R-on-1.

Cependant, l'expression du modèle utilisé est donnée pour un faisceau *flat-top* et nous employons un faisceau qui est presque Gaussien près du point focal. De plus, comme les aberrations sont essentiellement dues à un effet d'interférences, le profil d'intensité précis dépend de la distribution spatiale de la phase dans le faisceau incident. Une correction de la fluence par un calcul ferait donc inévitablement l'objet d'une grande incertitude.

Il est donc plus prudent d'éviter les aberrations en utilisant un faisceau faiblement focalisé pour les tests d'endommagement (Figure 25). Ceci implique par contre que nous

n'avons pas la possibilité de faire plusieurs « étages » de tests dans un seul composant et que l'endommagement peut apparaître sur toute l'épaisseur de l'échantillon.

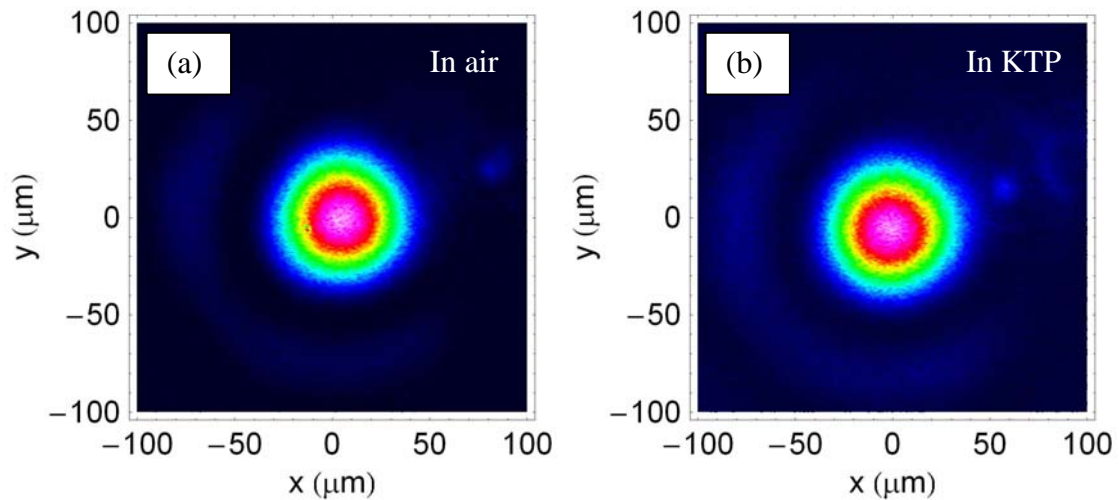


Figure 25 : Profil spatial du faisceau utilisé (diamètre 75 μm). **(a)** profil expérimental dans l'air et **(b)** profil expérimental après traversée de 10 mm de KTP. (Lumière polarisée rectilignement parallèlement à l'axe Z du cristal et $\lambda = 1064 \text{ nm}$.)

La meilleure méthode pour vérifier l'absence d'aberrations est d'observer le point focal à travers deux ou trois cristaux accolés et de comparer le profil spatial obtenu avec le profil obtenu après une focalisation dans l'air.

La longueur de Raleigh étant augmentée d'un facteur n dans le cristal, le faisceau de diamètre 75 μm est pratiquement parallèle tout au long du cristal. La détection in situ utilisée pendant les tests doit donc pouvoir détecter des endommagements sur les 10 mm d'épaisseur du cristal. Cette performance a été atteinte en imageant la lumière rétrodiffusée par les endommagements en employant un objectif de type microscope intégrant un diaphragme variable. La Figure 26 montre une image in situ à faible résolution et avec un très bon contraste (Figure 26(a)) et une image de microscope (Figure 26(b)) d'un échantillon de KTP. Sur l'image de microscope, on voit que tous les endommagements ne sont pas nets. Ceci s'explique simplement par le fait qu'ils ne sont pas tous dans le même plan, ce qui illustre le caractère aléatoire de l'endommagement laser en régime nanoseconde.

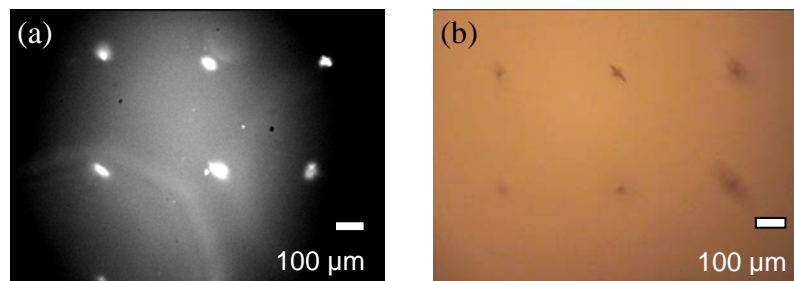


Figure 26 : **(a)** Image de la détection in situ utilisant un objectif avec diaphragme pour imager la lumière rétrodiffusée par les endommagements. **(b)** Image de microscope d'une matrice d'endommagements dans KTP

5.2.2.1.b. Taille des endommagements en fonction de la focalisation

Les mesures présentées dans la section précédente nous ont montré qu'il n'est pas forcément souhaitable de focaliser fortement le faisceau laser lors de tests d'endommagement. En plus du problème des aberrations, la taille des endommagements que l'on génère doit être prise en compte. La taille d'un endommagement dépend bien sûr de la fluence à laquelle il est créé, mais le diamètre du point focal l'influence aussi, de même qu'il influence la morphologie de l'endommagement. La Figure 27 montre des endommagements produits avec des faisceaux de tailles et de fluences différentes.

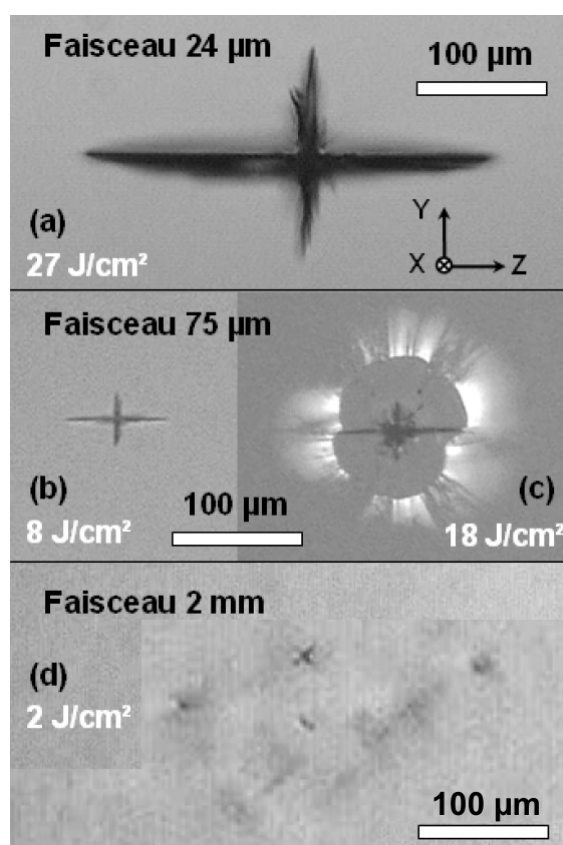


Figure 27 : Images au microscope d'endommagements mono-tirs produits avec différentes tailles de faisceau et différentes fluences dans KTP/RTP. Les images ont été prises dans la direction d'irradiation.

Dans tous les cas, (a)-(d), les endommagements dans KTP et RTP sont caractérisés par deux fissures principales perpendiculaires l'une à l'autre, et parallèles aux axes cristallins. En général, la taille des endommagements augmente avec la fluence crête dans le faisceau, qui est proportionnelle à l'énergie absorbée dans le plasma se formant autour du précurseur d'endommagement nanométrique. A cause de la difficulté de détection de petites densités de dommages pendant un test en faisceau focalisé (voir aussi section 5.2.1.2), il est en général nécessaire d'utiliser des fluences plus élevées pour ces tests, et l'on obtient en conséquence des endommagements de plus grande dimension.

Les contraintes générées pendant l'endommagement amplifient vraisemblablement encore cette tendance, et certains aspects morphologiques sont propres à une certaine taille de faisceau. Par exemple, pour un faisceau de 75 μm de diamètre, (b) et (c), on observe qu'à partir d'une certaine fluence, les fissures principales cessent de grandir, mais que s'ajoutent des nano fissures formant un halo tout autour de l'endommagement. Ce halo n'a

pas été observé pour des diamètres de faisceaux plus petits, même à des fluences bien supérieures à 18 J/cm^2 .

Des faisceaux millimétriques (d) génèrent des nuages de petits endommagements créant seulement de faibles contraintes autour d'elles. Ces petits endommagements ne croissent pas forcément s'ils sont irradiés ultérieurement par d'autres impulsions laser.

En conclusion, il apparaît clairement que de petits diamètres de faisceau ne permettent pas forcément d'utiliser une petite distance entre deux sites voisins lors des tests. Dans les cristaux, il faut être particulièrement attentif à la direction des fissures qui est déterminée par la résistance mécanique du cristal et non par son groupe de symétrie, comme le montre la Figure 28. Les deux cristaux LBO et KTP appartiennent au même groupe de symétrie, mais les fissures ne se développent pas dans les mêmes directions pour ces deux cristaux [23].

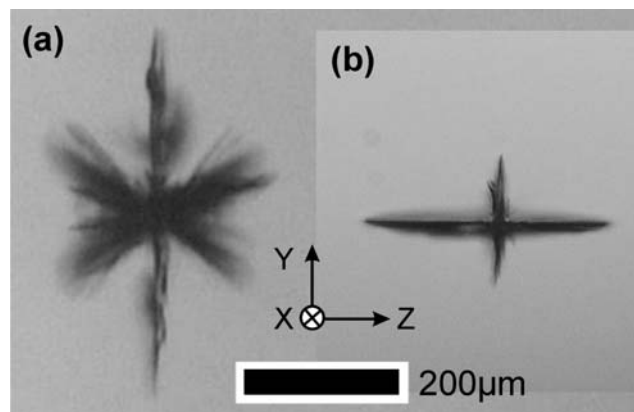


Figure 28 : Images au microscope d'endommagements mono-tirs produits **(a)** dans LBO et **(b)** dans KTP. Les diamètres de faisceaux sont identiques ($25 \mu\text{m}$) et le rapport des fluences utilisées correspond au rapport des seuils d'endommagement des deux cristaux.

Il faut aussi mentionner que les contraintes générées par les endommagements peuvent parfois mener à la destruction du cristal, parfois même encore quelques heures après le test, si les sites ont été positionnés trop près les uns des autres et s'ils ont été alignés par rapport aux directions de cassure préférentielles (Figure 29). Pour l'éviter, le mieux est de vérifier la distance minimale entre deux sites en faisant un test statistique à fluence constante [24], et de ne pas aligner les sites sur les directions de cassure préférentielles.

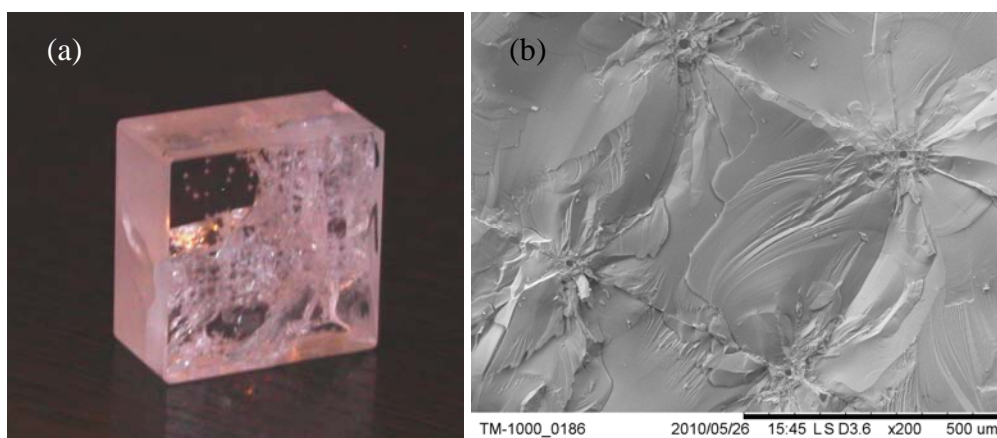


Figure 29 : Cristal de LBO dans lequel se sont propagées les fissures quelques heures après le test d'endommagement. **(a)** Vue d'ensemble. **(b)** Image MEB du cristal cassé dans le plan des endommagements montrant l'alignement des sites avec la direction de cassure préférentielle.

5.2.2.1.c. Les intervalles de confiance pour des mesures de probabilité

Les résultats présentés dans cette section sont valables pour toute mesure de probabilité et donc leur validité ne se limite pas au cas de mesures d'endommagement laser dans les cristaux [19]. Le but est d'établir des barres d'erreurs de mesure qui correspondent à un niveau de confiance connu. Les barres d'erreur vont logiquement être plus petites pour un nombre de sites n testés dans des conditions identiques plus grand.

Pour calculer l'intervalle de confiance de la mesure de probabilité, l'on peut faire l'analogie avec une expérience de tirage au sort dans une urne, et appliquer le principe du maximum de vraisemblance.

Le principe du maximum de vraisemblance dit que la meilleure hypothèse est celle qui produit les résultats expérimentaux avec une probabilité plus grande que les autres hypothèses possibles. Dans le cas de la mesure d'une probabilité d'endommagement, la mesure est caractérisée par le nombre de sites cassés k , et le nombre de sites testés n . A partir de ces deux valeurs, nous voulons estimer la probabilité d'endommagement inconnue P_{vrai} du matériau.

La distribution binomiale, normalisée par rapport à une hypothèse P , permet de calculer la probabilité $P_{M, \text{norm}}$ que l'hypothèse P (sur la valeur de P_{vrai}) mène à la mesure (n, k) :

$$P_{M, \text{norm}} = (n+1) \binom{n}{k} P^k (1-P)^{n-k}, \text{ avec } \binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!} \text{ le coefficient binomial}$$

Sous cette forme normalisée, $P_{M, \text{norm}}$ a la propriété $\int_{P=0}^1 P_{M, \text{norm}} dP = 1$ et est donc adaptée

au calcul d'un intervalle de confiance. On peut en fait lire cette intégrale comme : « Etant donnée la mesure (n, k) , on est 100% sûr que la probabilité d'endommagement est comprise entre $P = 0$ et $P = 100\%$. » La Figure 30 montre la fonction $P_{M, \text{norm}}(P)$ pour une mesure $(n = 5, k = 1)$.

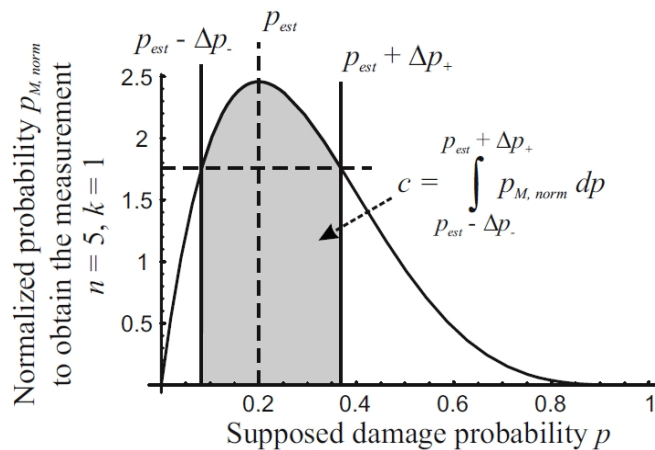


Figure 30 : Fonction $P_{M, \text{norm}}(P)$ pour une mesure où un seul site casse ($k = 1$) sur cinq sites testés ($n = 5$).

La meilleure estimation de P_{vrai} est donnée par l'hypothèse P qui maximise $P_{M, \text{norm}}$, c'est-à-dire $P = P_{\text{est}} = k/n$. La connaissance de $P_{M, \text{norm}}(P)$ permet alors de définir des barres d'erreurs,

ΔP_+ et ΔP_- , correspondant à un niveau de confiance c . L'intervalle de confiance contient toujours les meilleures estimations de P_{vrai} .

Pour trouver les barres d'erreurs pour une certaine mesure (n, k) et un niveau de confiance c choisi, il a fallu implémenter des solutions numériques des équations présentées ci-dessus. La procédure appliquée, décrite ci-dessous, utilise une dichotomie pour trouver la hauteur de la barre horizontale (indiquée en Figure 30) qui correspond au niveau de confiance choisi :

1. Calculer $P_{\text{est}} = k/n$ et $P_{M, \text{norm}}(P_{\text{est}})$. Mettre la barre horizontale à $b = P_{M, \text{norm}}(P_{\text{est}})/2$.
2. Trouver numériquement les points $P_- = P_{\text{est}} - \Delta P_-$ et $P_+ = P_{\text{est}} + \Delta P_+$, tels que $P_{M, \text{norm}}(P_-) = P_{M, \text{norm}}(P_+) = b$.
3. Calculer l'intégrale $c' = \int_{P_-}^{P_+} P_{M, \text{norm}}(P) dP$
4. Comparer c' au niveau de confiance c souhaité.
5. Selon le résultat de la comparaison, déplacer la barre horizontale vers le haut ou vers le bas. Diviser le pas de la modification de b par deux si l'on vient de changer de sens entre c' et c par rapport à l'itération précédente.
6. Recommencer au point 2, ou arrêter si la précision demandée est atteinte.
7. Sauver P_{est} , $\Delta P_- = P_{\text{est}} - P_-$ et $\Delta P_+ = P_+ - P_{\text{est}}$ pour les barres d'erreurs.

Pour la plupart des graphiques nous avons choisi de représenter nos mesures d'endommagement avec des barres d'erreur correspondant à un niveau de confiance de 68.3%, comme on le ferait pour une distribution normale.

5.2.2.1.d. *Le fit de mesures de probabilité*

Les mesures de probabilité d'endommagement P en fonction de la fluence F pour des impulsions nanosecondes suivent toutes une loi du type

$$P(F) = 1 - \exp\left(-\int_0^F g(T) V_T(F) dT\right) \quad [25, 26],$$

car l'endommagement est initié par des défauts précurseurs [25, 27, 28]. Dans cette formulation, F désigne la fluence maximale dans le faisceau laser, et $V_T(F)$ le volume du matériau qui est soumis à une fluence supérieure à T dans un faisceau de fluence (maximale) F .

Dans le cadre de ce modèle de « présence de précurseurs d'endommagement », on imagine que chaque événement endommageant est initié de manière déterministe par un défaut précurseur, caractérisé par son seuil T , qui a été irradié à une fluence supérieure à ce seuil. Tous les précurseurs d'endommagement présents dans le matériau n'ont pas nécessairement le même seuil et la distribution de leurs seuils est décrite par la fonction $g(T)$. La probabilité d'endommagement est alors comprise comme une probabilité de rencontre entre un défaut précurseur et la partie du faisceau qui a une fluence supérieure au seuil de ce précurseur [25, 28]. Pour que ce modèle ait un sens, il faut bien sûr que le matériau soit homogène à une échelle comparable au volume total utilisé pour le test.

La distribution des seuils dans la population des précurseurs, donc la forme de $g(T)$, dépend de la nature des précurseurs d'endommagement et du mécanisme d'endommagement. On aimerait pouvoir comparer différents modèles en les *fitant* aux données

expérimentales et extraire de ces *fits* les paramètres du modèle ainsi que les incertitudes sur ses paramètres.

Les logiciels usuels de *fit* de données optimisent l'accord entre la courbe théorique et les données en minimisant le paramètre χ^2 , car ils s'appuient sur une statistique normale. Si on veut être rigoureux, on ne peut donc pas les utiliser pour *fitter* des mesures de probabilité. Pour une analyse correcte des données, il faut revenir au principe du maximum de vraisemblance et utiliser la statistique binomiale, de façon analogue à ce qui a été fait pour les barres d'erreurs.

Pour réaliser un fit avec cette méthode, l'hypothèse sera faite sur les paramètres α d'un modèle quelconque P_{Theo} . Le modèle est fonction de ces paramètres et des paramètres du faisceau laser c'est-à-dire F et $V_T(F)$. Donc $P_{Theo} = P_{Theo}(\alpha; F, V_T(F))$. Le meilleur choix des paramètres α , α_{opt} , est donc celui qui maximise la probabilité $P_{M, Fit}$ que les mesures (n_i, k_i) soient réalisées simultanément, avec :

$$P_{M, Fit} = \prod_{i=1}^m (n_i + 1) \binom{n_i}{k_i} P_{Theo}(\alpha; F_i, V_T(F_i))^{k_i} (1 - P_{Theo}(\alpha; F_i, V_T(F_i)))^{n_i - k_i}$$

Pour une maximisation numérique, il est souvent préférable de travailler avec $\ln(P_{M, Fit})$, car $P_{M, Fit}$ s'approche beaucoup de zéro pour de mauvais paramètres (ou un modèle non adéquat).

On trouve donc pour tout modèle les paramètres optimaux, α_{opt} , en respectant la statistique binomiale qui caractérise les mesures de probabilité (et donc en particulier des mesures de probabilité d'endommagement laser).

Pour comparer différents modèles, il faut définir un paramètre R^2 (coefficient de détermination) qui traduise l'aptitude du modèle à décrire correctement les données expérimentales et il faut calculer les incertitudes sur les paramètres retenus α_{opt} . La courbe de *fit* obtenue avec un modèle parfaitement adéquat passerait par tous les points de mesures. Une définition possible de R^2 est donc la suivante :

$$R^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{P_{M, norm}(P_{Theo}(\alpha_{opt}; F_i, V_T(F_i)), n_i, k_i)}{P_{M, norm}(\frac{k_i}{n_i}, n_i, k_i)}$$

Pour chaque point de mesure, on compare la probabilité que la mesure i se produise avec les paramètres optimaux trouvés avec le cas optimal et l'on prend la moyenne de ces valeurs sur toute la courbe. Un fit optimal donnerait $R^2 = 1$.

En parallèle de mon travail sur ce sujet, les scientifiques du Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL, Etats-Unis) s'intéressent aussi à cette thématique et ont récemment publié une application d'ajustements de courbes d'endommagement selon le principe du maximum de vraisemblance en utilisant la statistique binomiale [29].

5.2.2.1.e. L'estimation des effets d'autofocalisation

Lorsque la lumière est intense, on ne peut plus négliger la dépendance de l'indice optique n avec l'intensité lumineuse I , $n = n_{lin} + n_{nl} I$, car elle est responsable d'effets mesurables. En particulier, dans le cas d'un faisceau laser standard, l'intensité est plus importante au centre que sur les bords, ce qui induit un effet de focalisation de la lumière. On parle d'autofocalisation, qui est un effet non linéaire de type $\chi^{(3)}$, et qui devient très importante si les puissances des impulsions sont supérieures à une « puissance critique », caractéristique du matériau testé. Dans ce cas, on peut observer l'effondrement du faisceau et la formation

de filaments, ce qui mène bien sûr à une forte augmentation de l'intensité dans le matériau et à son endommagement dans des conditions inconnues [30].

Puisque l'autofocalisation est un effet dont l'ampleur dépend de la *puissance* du faisceau et non de son intensité maximale, le danger d'autofocalisation augmente si l'on augmente le diamètre du faisceau à intensité maximale constante. En utilisant des faisceaux peu focalisés, qui permettent de travailler sans trop d'aberrations, nous sommes donc obligés de tenir compte de l'autofocalisation. Ceci est d'autant plus nécessaire que la puissance critique P_2 [31] dans les cristaux non linéaires est plus faible que dans le cas de la silice. On trouve par exemple en littérature pour des conditions similaires $P_{2, \text{KTP}} = 0.07 \text{ MW}$ pour KTP [32] contre $P_{2, \text{Silice}} = 1.37 \text{ MW}$ pour la silice [33], ce qui correspond à une différence d'un facteur 20.

La comparaison des puissances critiques est utile pour se faire une idée de l'importance du phénomène, mais elle ne remplace en aucun cas une étude détaillée dont les résultats dépendent de plusieurs facteurs : le diamètre du point focal, la longueur d'onde, la distance entre face d'entrée et point focal et, finalement, le profil spatial du faisceau laser.

Il existe en fait quelques formules analytiques approximatives pour les cas où la puissance du faisceau incident est inférieure à $P_2/4$ [34], mais les ordinateurs récents permettent aussi l'implémentation d'une simulation de la propagation non linéaire du faisceau.

Mon collègue le Prof. Hassan Akhouayri a implémenté la propagation non linéaire d'un faisceau Gaussien en utilisant la méthode « *split step* » sous LabView® 8.2. L'utilisation de Labview® a facilité la visualisation de l'espace de Fourier qui est importante pour éviter des erreurs numériques. Le résultat est un programme facile à utiliser qui prend comme paramètres d'entrée des paramètres physiques et des paramètres numériques, listés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Paramètres pour le logiciel de propagation non linéaire d'un faisceau.

<i>Paramètres physiques</i>		<i>Paramètres numériques</i>
Lumière	Matériau	Nombre de points dans les directions latérales (une puissance de 2)
Longueur d'onde (m)	Indice linéaire	
Intensité maximale si la propagation était linéaire (W/m^2)	Indice non linéaire (m^2/W)	
<i>Rayon du point focal (m)</i>	Largeur et hauteur totale (m)	Nombre de tranches (dans la direction de la longueur)
<i>Distance : face d'entrée – point focal (m)</i>	Longueur totale (m)	

Le logiciel calcule avec ces informations dans chacune des tranches le profil spatial du faisceau laser et le compare au profil en propagation linéaire. La Figure 31 montre une capture d'écran du logiciel. D'éventuelles erreurs numériques peuvent facilement être décelées sur les graphes du module du champ électrique (en bas à gauche) et de sa transformée de Fourier (en bas à droite) en choisissant une échelle d'intensité sensible (*autoscale* / 10^5).

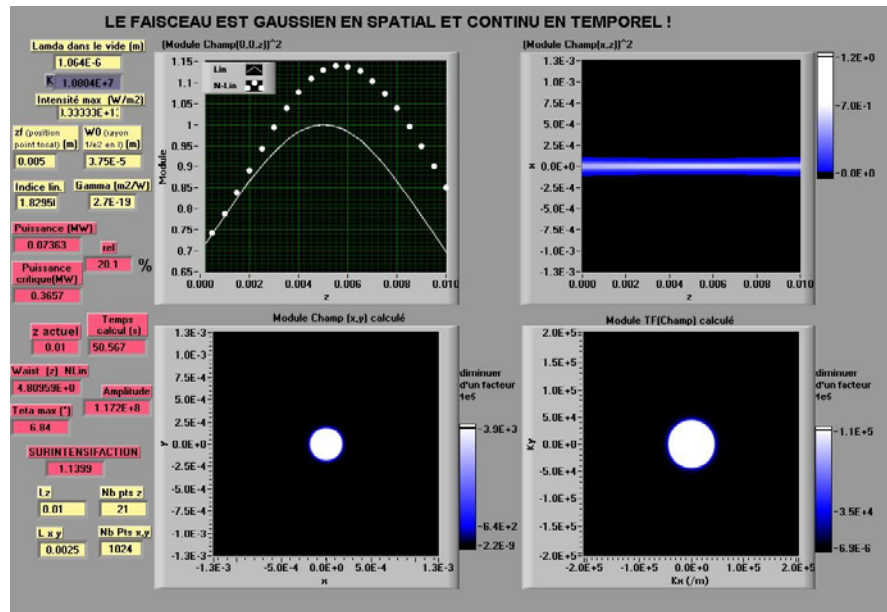


Figure 31 : Face avant du logiciel simulant la propagation non linéaire d'un faisceau Gaussien. Le résultat principal est représenté dans le graphe en haut à gauche : on voit comment sous l'influence de l'autofocalisation l'intensité maximale augmente et comment le point focal se décale vers l'arrière. (Pointillé = avec autofocalisation, trait plein = sans autofocalisation.)

Il est ainsi possible de trouver des facteurs correctifs permettant d'évaluer la fluence réellement atteinte dans le matériau lors de tests d'endommagement si l'indice non linéaire du matériau est connu. La Figure 32 montre un exemple pour KTP et un faisceau de 75 μm de diamètre à 1064 nm avec une durée de pulse de 6 ns.

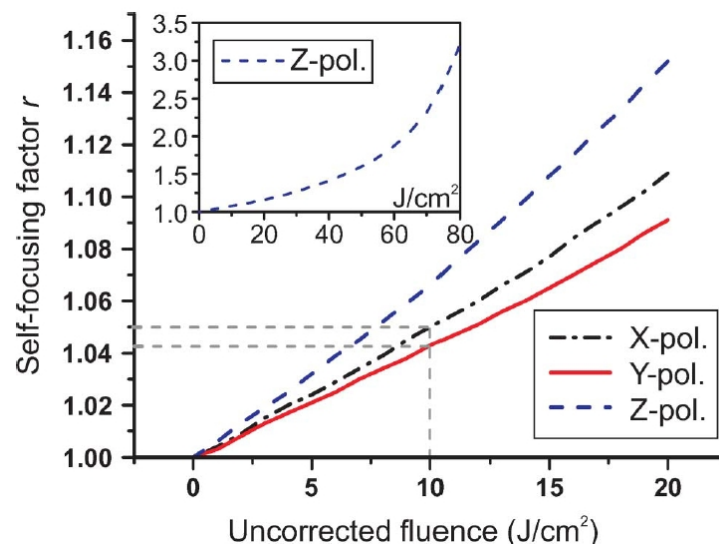


Figure 32 : Facteurs correctifs dus à l'autofocalisation dans KTP pour différentes polarisations lors de tests d'endommagement infrarouge. r est le rapport entre la fluence crête atteinte lors de la focalisation dans KTP et celle atteinte lors d'une focalisation dans le vide.

5.2.2.1.f. *Résumé et conclusions*

Nous avons passé en revue dans cette section 5.2.2.1 les principaux problèmes de métrologie qui apparaissent lors de mesures de probabilité d'endommagement dans des cristaux non linéaires [19].

Comme les cristaux non linéaires sont biréfringents, il faut tenir compte des aberrations induites sur la propagation des faisceaux laser de test avec des ouvertures numériques plus ou moins importantes. Le caractère négligeable, ou au contraire non négligeable, des aberrations dépend de plusieurs paramètres : de l'orientation du cristal, de la polarisation de la lumière, de la distance entre la face d'entrée et le point focal, de la biréfringence du matériau et de l'ouverture numérique du faisceau focalisé. En conséquence, pour les mesures dans KTP et RTP, nous avons utilisé un faisceau avec un diamètre de 75 μm pour lequel les aberrations sont négligeables. La meilleure méthode pour vérifier l'absence d'aberrations est de regarder le point focal à travers deux ou trois cristaux accolés et de comparer le profil spatial obtenu avec le profil obtenu après une focalisation dans l'air.

Les fissures créées par un endommagement nanoseconde dans un cristal sont orientées selon les directions qui sont mécaniquement les moins résistantes. Les fissures générées sont d'autant plus longues que le diamètre du faisceau laser est petit. Ceci a deux origines :

- la nécessité d'utiliser des fluences plus élevées pour un test si l'on travaille avec un faisceau plus petit car la limite de détection (nombre minimal détectable de dommages par unité de volume) augmente quand la taille du faisceau diminue. Ces fluences plus élevées génèrent des dommages plus grands.
- les contraintes induites dans le matériau pendant la création du dommage sont plus importantes avec des faisceaux plus petits, ce qui favorise encore la création de fissures longues lors de tests en petit faisceau.

Avec de petits faisceaux de test, il convient de ne pas aligner les sites sur les directions de cassure préférentielles et de choisir une distance intersites suffisamment grande. Nous avons choisi de manière standard une distance intersites de 500 μm .

En raison de leurs petites dimensions, on teste dans les cristaux non linéaires en général moins de sites par fluence qu'on le ferait dans un composant plus grand. En général, nous avons utilisé 20 sites par fluence environ. Dans ces conditions, il est donc important de fournir des barres d'erreur pour les probabilités d'endommagement mesurées. Nous avons présenté une méthode qui permet de calculer des barres d'erreurs en probabilité associées à un certain niveau de confiance. La méthode se base sur la statistique binomiale, le principe du maximum de vraisemblance et peut être implémentée numériquement dans n'importe quel langage de programmation ou logiciel de calcul. Par la suite, sauf mention contraire explicite, nous présentons nos courbes d'endommagement avec des barres d'erreur qui correspondent à un niveau de confiance de 68.3%.

Pour être rigoureux, il faudrait utiliser une méthode similaire pour ajuster les courbes des différents modèles aux données expérimentales. Ceci permettrait avant tout de déterminer les paramètres des modèles de manière plus exacte. Le développement d'un logiciel réalisant cette tâche est en cours. Les courbes théoriques présentées avec les mesures dans la suite de ce travail ont pratiquement toutes été générées par des *fits* classiques avec minimisation du χ^2 .

L'autofocalisation non linéaire ne peut pas être négligée dans les cristaux non linéaires, même si les impulsions laser ont des durées de l'ordre de la nanoseconde. Un logiciel de propagation non linéaire permettant d'estimer ces effets d'autofocalisation en se

basant sur un faisceau strictement Gaussien a été développé. Il prend en compte le diamètre du point focal, sa position dans l'échantillon et l'intensité crête que l'on obtiendrait dans le cas d'une propagation dans le vide. On parvient ainsi à remonter à la fluence crête obtenue dans le matériau avec une erreur d'environ $\pm 10\%$, comparable à la précision typique de ce genre de montage [16].

5.2.2.2. *L'anisotropie du mécanisme d'endommagement dans KTP, RTP et LBO*

Les cristaux, et en particulier les cristaux non linéaires, sont des matériaux anisotropes en ce qui concerne pratiquement toutes leurs propriétés. On sait en particulier que certains cristaux dopés ont une absorption linéaire anisotrope [35], ou que dans d'autres, les conditions nécessaires à la formation de centres colorés varient avec la polarisation de la lumière [36].

Nous avons évalué dans KTP, RTP et LBO la dépendance du seuil d'endommagement laser avec la polarisation ou avec la direction de propagation de la lumière [23, 37, 38].

5.2.2.2.a. *Remarques sur la notation employée*

Les trois types de cristaux que nous avons testés, KTiOPO_4 (KTP), RbTiOPO_4 (RTP) et LiB_3O_5 (LBO) sont tous de structure cristalline orthorhombique et biréfringents [39, 40]. Les axes principaux X, Y et Z sont parallèles aux axes cristallins et les indices de réfraction principaux sont tous différents. On note dans ce document X, Y, Z les axes principaux tel que $n_Z > n_Y > n_X$. Un cristal désigné comme « X-cut » est un cristal qui est coupé pour avoir deux surfaces parallèles et polies qui soient perpendiculaires à son axe X. Un tel cristal va alors être utilisé avec une direction de propagation de la lumière parallèle à l'axe X. Les polarisations propres du cristal pour cette direction de propagation sont les polarisations Y et Z. Un cristal désigné comme « SHG-cut » est coupé tel que la direction de propagation de la lumière en incidence normale corresponde à la direction d'accord de phase pour le doublage de fréquence (abrévié SHG, second harmonic generation). Les cristaux THG-cut sont coupés pour la génération de la troisième harmonique par un processus $\chi^{(2)}$ à partir de la longueur d'onde fondamentale et de la deuxième harmonique. On note par X/Y une polarisation (ou une direction de propagation) qui se situe dans le plan X-Y du repère.

5.2.2.2.b. *Mesures en fonction de la polarisation et de la direction de propagation de la lumière*

Notre partenariat avec Cristal Laser (France) pendant la thèse d'Anne HILDENBRAND nous a idéalement permis de pouvoir réaliser de nombreuses séries de mesures systématiques en plus des mesures dans lesquelles les cristaux sont testés dans des situations fonctionnelles. Nous avons ainsi pu réaliser tous les tests résumés dans les Tableaux 3 à 5. Tous ces tests ont été effectués dans le volume des cristaux. Les résultats sont ainsi indépendants des couches minces qui sont souvent présentes sur les cristaux utilisés dans les systèmes commerciaux. De plus, pour beaucoup de cristaux, le volume, probablement en raison de sa plus grande rigidité mécanique et du confinement du plasma, s'avère être l'endroit le plus fragile du composant.

Tableau 3 : Liste des différents tests effectués dans KTP.

<i>Coupe : (direction de propagation)</i>	<i>Polarisation:</i>	<i>Longueurs d'onde</i>
X – cut	Y	1064 nm, 532 nm
	Z	1064 nm, 532 nm
Y – cut	X	1064 nm, 532 nm
	Z	1064 nm, 532 nm
Z – cut	X	1064 nm, 532 nm
	Y	1064 nm, 532 nm
SHG – cut (type II, pour 1064 nm -> 532 nm) ($\theta = 90^\circ$, $\phi = 23.5^\circ$)	X/Y	1064 nm, 532 nm
	Z	1064 nm, 532 nm
	45°	1064 nm, 532 nm

Tableau 4 : Liste des différents tests effectués dans RTP.

<i>Coupe : (direction de propagation)</i>	<i>Polarisation:</i>	<i>Longueurs d'onde</i>
X – cut	Y	1064 nm
	Z	1064 nm
	45°	1064 nm
Y – cut	X	1064 nm, 532 nm
	Z	1064 nm
	45°	1064 nm
Z – cut	X	1064 nm
	Y	1064 nm

Tableau 5 : Liste des différents tests effectués dans LBO.

<i>Coupe : (direction de propagation)</i>	<i>Polarisation:</i>	<i>Longueurs d'onde</i>
X – cut	Y	1064 nm, 532 nm, 355 nm
	Z	1064 nm, 532 nm, 355 nm
SHG – cut (type II, pour 1064 nm -> 532 nm) ($\theta = 22.5^\circ$, $\phi = 90^\circ$)	X	1064 nm, 532 nm
	Y/Z	1064 nm, 532 nm
	45°	1064 nm, 532 nm
THG – cut (type II, 1064 nm + 532 nm -> 355 nm) ($\theta = 42.5^\circ$, $\phi = 90^\circ$)	X	1064 nm, 532 nm, 355 nm
	Y/Z	1064 nm, 532 nm, 355 nm

La base de données sur laquelle nous pouvons nous appuyer pour les interprétations de cette section 5.2.2.2 contient ainsi 45 courbes d'endommagement correspondant chacune à une situation d'irradiation différente. Certaines de ces courbes ont été répétées afin de tester la reproductibilité des résultats, qui a ainsi été confirmée. D'autres expériences complètent ces mesures pour mener aux conclusions décrites en sections 5.2.2.4 et 5.2.2.5.

5.2.2.2.c. Dépendance à l'égard de la polarisation

Les expériences montrent que les trois types de cristaux testés (KTP, RTP et LBO) sont plus résistants à la lumière si cette dernière est polarisée selon l'axe Z du cristal. La résistance aux rayonnements polarisés selon X ou Y est très similaire dans la plupart des situations. Le rapport des seuils d'endommagement en polarisation Z par rapport aux seuils d'endommagement en polarisation X ou Y dépend de la longueur d'onde du test, du matériau et du nombre de pulses utilisés sur chaque site. Pour LBO en mode 1-on-1, on trouve un rapport de 3.2 environ à 1064 nm, mais pratiquement pas d'effet à 532 nm [23]. Pour KTP en mode 200-on-1, nous avons mesuré un rapport supérieur à 5.3 à 1064 nm [37] et un rapport de 1.6 environ à 532 nm [41]. Pour RTP, l'analyse n'a pas été poussée aussi loin, mais, étant donné qu'une grande partie des courbes d'endommagement se superposent avec celles de KTP [37], on peut estimer que les rapports y sont très similaires à ceux mesurés dans KTP. La Figure 33 montre deux paires de courbes d'endommagement qui mettent en évidence cet effet.

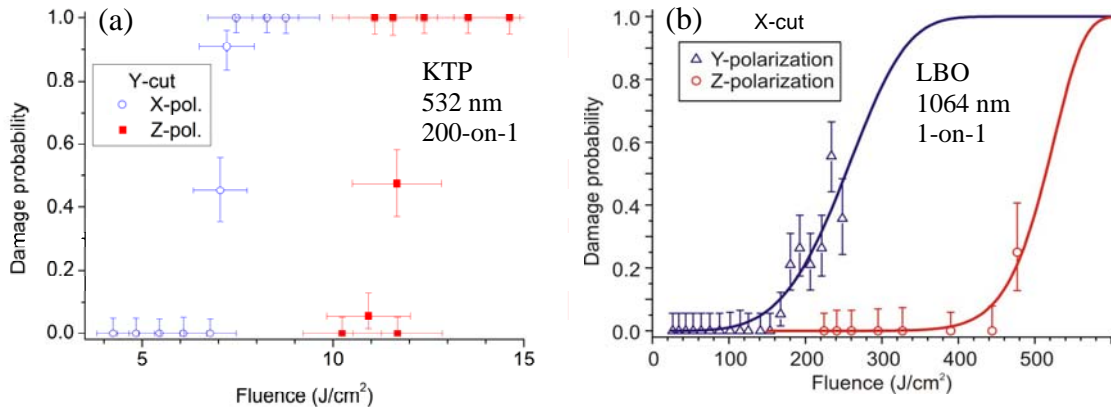


Figure 33 : Les cristaux examinés montrent une augmentation du seuil d'endommagement laser par rapport à la lumière polarisée selon l'axe Z du cristal. Courbes d'endommagement laser dans (a) KTP à 532 nm, et (b) LBO à 1064 nm.

Cet effet trouve très probablement son origine dans la structure cristalline de ces cristaux. Les trois types de cristaux étudiés, KTP, RTP et LBO, cristallisent dans le groupe d'espace non-centro-symétrique $Pna2_1$ et appartiennent au groupe de point $mm2$. Dans les trois cas, on mesure une conductivité ionique très anisotrope qui est plus élevée selon l'axe Z, d'un facteur 10^4 dans LBO [42], et d'un facteur supérieur à 10^3 dans KTP [43] ces facteurs étant mesurés à température ambiante et à une fréquence de 1 MHz. Le mécanisme de conduction est vraisemblablement un mécanisme de sauts d'ions. Pour de tels sauts, une énergie d'activation d'environ 0.5 eV a été mesurée dans les trois types de cristaux [43-45].

Bien que seul KTP soit connu pour la formation d'endommagements photochromiques (*gray-tracking*), il a été montré que dans les trois types de cristaux (KTP, RTP et LBO), des centres colorés ayant une bande d'absorption large sont stables à proximité des lacunes en cations K^+ , Rb^+ et Li^+ [46-48]. L'explication la plus probable pour l'anisotropie de l'endommagement laser est qu'une irradiation en polarisation Z induit la génération d'un rayonnement Raman stimulé et des phonons associés, qui eux réduisent la durée de vie des centres colorés agissant comme précurseurs d'endommagement [49, 50], ce qui augmente le seuil d'endommagement.

5.2.2.2.d. Dépendance à l'égard de la direction de propagation

A quelques exceptions près, la direction de propagation n'influence pas la tenue au flux des cristaux étudiés, si les effets de conversion de fréquence demeurent négligeables [23, 37, 38]. Les effets de conversion de fréquence par contre peuvent être importants pour la tenue au flux, même s'ils apparaissent de manière involontaire, par exemple dans des cellules de Pockels en RTP [38]. Ces effets collaboratifs entre différentes longueurs d'ondes seront décrits plus en détail en section 5.2.2.4.

La Figure 34 montre des exemples de courbes d'endommagement avec des polarisations en X ou Y et différentes directions de propagation. En considérant l'erreur de $\pm 10\%$ en fluence et la dispersion des points de mesure, il apparaît clairement que le mécanisme d'endommagement est indépendant de la direction de propagation de la lumière.

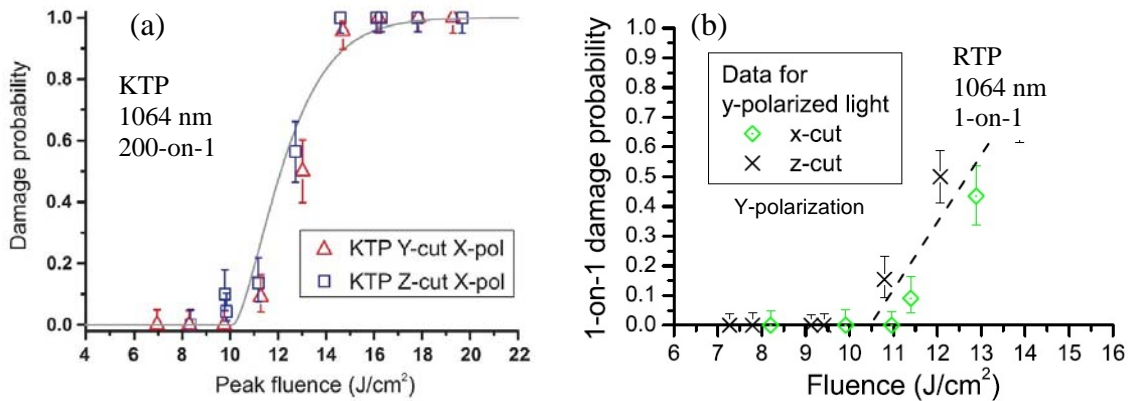


Figure 34 : Les deux types de cristaux KTP et RTP montrent une tenue au flux indépendante de la direction de propagation de la lumière avec une polarisation donnée. Les courbes d'endommagement laser montrées correspondent à **(a)** polarisation X dans KTP à 1064 nm, et **(b)** polarisation Y dans RTP à 1064 nm.

5.2.2.3. Effets multi-pulses lors des tests d'endommagement

D'un point de vue pratique, il est important de tester les composants avec un grand nombre de pulses par site (mode S-on-1) car c'est dans cette configuration qu'ils seront utilisés en général. Mais, comme nous allons le voir dans cette section, les tests multi-pulses soulèvent aussi des questions fondamentales concernant les mécanismes d'endommagement.

Les données expérimentales multi-pulses dans les cristaux non linéaires KTP, RTP et LBO montrent un effet de fatigue à 1064 nm, c'est-à-dire qu'à cette longueur d'onde, la probabilité d'endommagement P augmente avec le nombre de pulses par site S , et en particulier, le seuil d'endommagement baisse lorsque le nombre de pulses augmente [23, 51]. Avec un montage expérimental comme le nôtre, disposant d'une détection *in situ* fiable, on obtient la probabilité d'endommagement P en fonction de la fluence et du nombre de pulses utilisés $P = P(F, S)$. La représentation graphique de ces données bidimensionnelles n'étant pas très parlante, on trace en général le seuil d'endommagement en fonction du nombre de pulses sur une échelle logarithmique [52]. La Figure 35 montre ces *courbes de fatigue* pour KTP et RTP (Figure 35 (a), courbes quasi identiques pour les deux types de cristaux) et celles de LBO (Figure 35 (b)) pour les différentes longueurs d'ondes auxquelles les cristaux ont été testés. Direction de propagation et polarisation ont été choisies afin d'éviter la polarisation Z et les effets de conversion de fréquence. Les diamètres de faisceau pour les différentes longueurs d'ondes sont à peu près constants pour un matériau donné. La longueur d'onde 532 nm a été générée par doublage externe de la source laser à 1064

nm. Un autre laser du même type, mais équipé d'un tripleur, a été utilisé pour générer la longueur d'onde 355 nm.

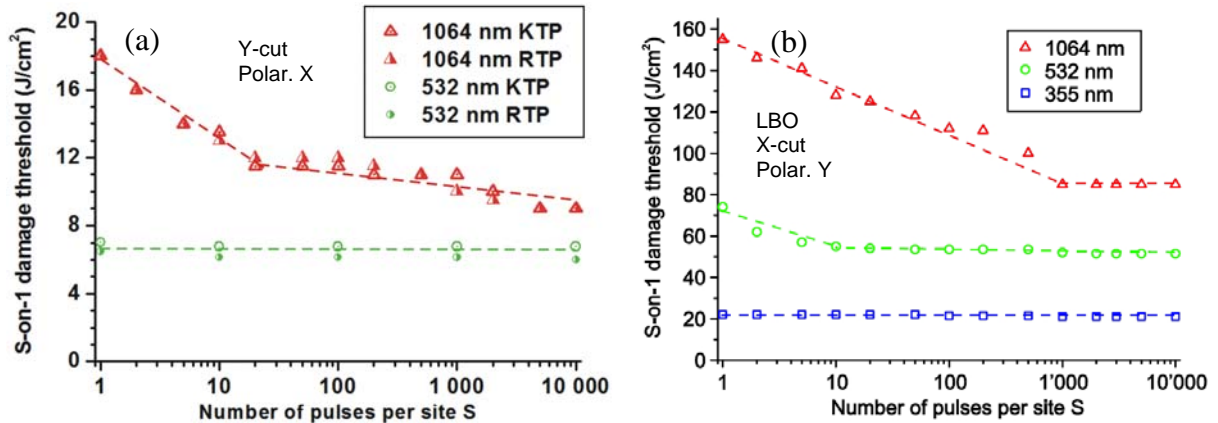


Figure 35 : **(a)** Courbes de fatigue dans KTP et RTP à 1064 nm et 532 nm. **(b)** Courbes de fatigue dans LBO à 1064 nm, 532 nm et 355 nm.

Dans les deux cas, RTP-KTP ou LBO, on observe une fatigue pour les premiers pulses lorsque l'énergie des photons est petite par rapport à la largeur de la bande interdite (1064 nm pour KTP (3.50 eV [53]), 1064 et 532 nm pour LBO (7.78 eV [54])). Après la phase de fatigue une quasi-stabilisation du seuil d'endommagement est observée. Pour des longueurs d'ondes plus courtes, l'effet de fatigue est pratiquement absent.

Dans la littérature, la fatigue est en général attribuée à une modification non détectée du matériau par les premiers pulses. Cette modification fragiliserait le matériau qui serait alors endommagé ultérieurement par un pulse qui auparavant l'aurait simplement modifié. Pour les rares cas où des modèles pour ces modifications présumées ont été proposés [55, 56], la nature statistique de la mesure des seuils d'endommagement n'a pas été prise en compte. Il est donc intéressant d'étudier l'influence de cette nature statistique de la mesure et de voir s'il est possible de proposer d'autres modèles qui expliquent les données obtenues dans des matériaux de très grande pureté, tels que nos cristaux.

Nous avons d'abord analysé l'influence des fluctuations du laser en dépointé et en fluence sur une mesure multi-pulse. En considérant un modèle de « présence » de précurseur, comme succinctement présenté en section 5.2.2.1.d, on voit que ces deux types de fluctuations du laser augmentent le volume V échantillonné par le faisceau. En fait, $V = V(T; F, S)$, et non plus simplement $V = V(T; F)$ comme dans le cas idéal. Nous avons alors mesuré la dépendance $V(S)$ pour notre montage expérimental et nous l'avons intégrée dans l'analyse des données de KTP à 1064 nm. Il s'est avéré ainsi que l'effet des fluctuations en dépointé et en fluence était beaucoup trop faible pour expliquer la décroissance du seuil d'endommagement à cette longueur d'onde. En revanche, cet effet peut éventuellement être tenu responsable de l'effet à peine perceptible observé à 532 nm pour KTP et à 355 nm pour LBO.

Une autre manière d'interpréter les données $P(F, S)$, qui a en fait déjà été proposée au cours des toutes premières études d'endommagement laser réalisées il y a 40 ans [57, 58], est de dire qu'à chaque pulse, on a une certaine probabilité d'endommagement p_1 constante. Si les pulses sont statistiquement indépendants, on peut exprimer la probabilité d'endommagement après S pulses comme $P(S) = 1 - (1 - p_1)^S$. Ce modèle décrit très bien nos données, qui, afin de réaliser cette comparaison, ont été exprimées sous la forme $P = P(S)$ pour les différentes fluences testées (Figure 36(a)). Le modèle « p_1 » fournit pour toutes les fluences testées des *fits* avec une qualité $R^2 \geq 0.875$ (Figure 36(b)).

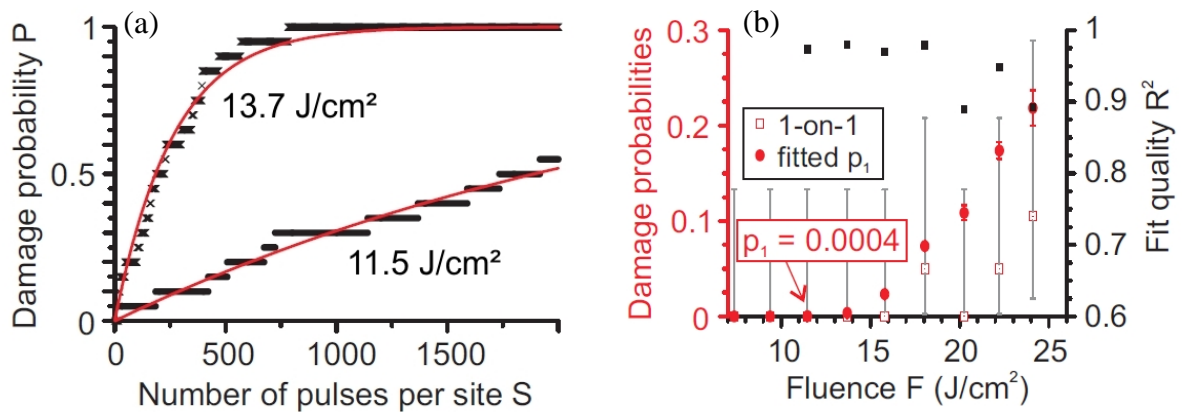


Figure 36 : **(a)** Fits de deux courbes $F(S)$ avec le modèle « p_1 ». **(b)** Présentation des résultats de fits (valeurs de p_1 en ronds pleins et rouges, valeurs de R^2 en carrés pleins et noirs) et comparaison à la mesure mono-tir (carrés vides avec barres d'erreur à 95% de confiance).

Demeure alors la question importante de l'explication de l'origine de l'indépendance statistique des pulses laser successifs.

Une première possibilité pourrait être celle d'une intensité crête variable dans le pulse. Les sources utilisées n'étant pas injectées, le profil temporel des pulses nanoseconde est très modulé du fait des battements entre les différents modes longitudinaux. Les pics qui se superposent aux pulses nanoseconde pourraient avoir des durées de seulement 50 ps, ce qui est trop rapide pour les résoudre avec un oscilloscope standard. Nous ne connaissons donc pas l'intensité crête de nos pulses, mais nous savons qu'une seule fluence correspond à toute une gamme d'intensités crêtes. Cependant, il y a plusieurs indices indiquant que la probabilité p_1 n'est pas celle d'obtenir un pulse à très haute intensité à une fluence donnée : (i) Des mesures complémentaires avec un laser injecté avec vérification de l'injection à chaque pulse montrent elles aussi un effet de fatigue en accord avec le modèle « p_1 ». (ii) Les pulses à 532 nm, issus d'un doublage externe de la source infrarouge, sont encore plus modulés que les pulses infrarouges, pourtant l'effet de fatigue est moins important dans les deux matériaux à 532 nm qu'à 1064 nm.

La deuxième possibilité pour expliquer cette indépendance statistique entre les pulses (et la plus probable) est celle que l'endommagement laser implique des précurseurs qui sont générés par la lumière elle-même et qui sont résorbés avant que l'impulsion laser suivante n'arrive. Il s'agirait donc de précurseurs d'endommagement qui ne préexistent pas dans le matériau avant que le pulse laser n'arrive et qui ne s'accumulent pas du fait de leur faible durée de vie. Il est connu des mesures sur la génération de centres colorés [50] que la lumière peut générer dans KTP des centres colorés qui se résorbent en moins de 1-10 ms (durée de vie estimée [59]). L'anisotropie de l'endommagement (section 5.2.2.2.c) et l'effet collaboratif entre deux longueurs d'ondes (section 5.2.2.4) ont par ailleurs déjà indiqué que les centres colorés jouaient un rôle important dans le mécanisme d'endommagement laser pour KTP.

Cependant, une modification du matériau par une irradiation légèrement moins intense que le seuil d'endommagement mono-tir n'est pas exclue par les observations de ce paragraphe. Il est tout à fait possible qu'elle ait lieu. Par contre, les résultats présentés dans ce paragraphe montrent qu'il faut certainement se montrer prudent avant de tirer des conclusions trop hâtives basées sur le fait que le seuil d'endommagement laser dans les

mesures de probabilité d'endommagement diminue si l'on utilise un grand nombre de pulses par site. Le sujet présenté dans cette section fait d'ailleurs encore partie des sujets de recherche actifs et il n'est donc pas possible de tirer ici de conclusions définitives, ni concernant les cristaux, ni concernant la silice et les autres matériaux qui font apparaître un effet de « fatigue ».

5.2.2.4. *La coopérativité du mécanisme d'endommagement lors de la conversion de fréquence*

Les cristaux de KTP étant principalement utilisés pour des applications de conversion de fréquence, il est important de caractériser leur comportement en endommagement laser dans ces situations. Nous avons en particulier étudié les seuils d'endommagement lors du doublage de fréquence de 1064 nm vers 532 nm (SHG : Second Harmonic Generation), ainsi que la situation inverse [41].

La Figure 37 présente les courbes 200-on-1 complètes qui sont importantes pour cette étude.

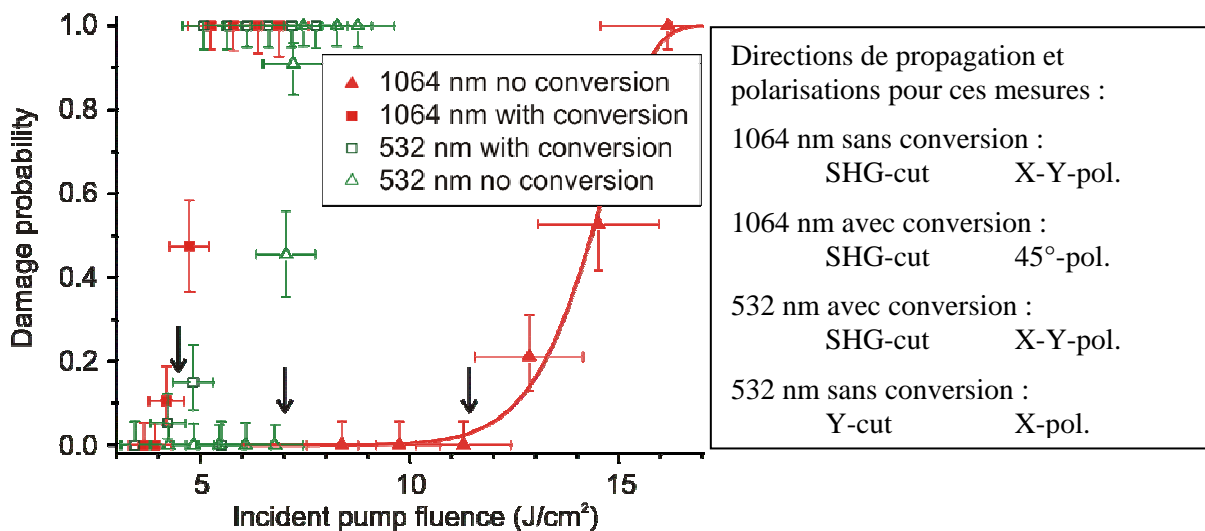


Figure 37 : Courbes d'endommagement 200-on-1 dans KTP permettant d'évaluer la coopérativité du mécanisme d'endommagement.

La courbe à 1064 nm sans conversion montre un seuil typique de 11 J/cm² environ (voir aussi Figure 34(a) et Figure 35(a)). La courbe à 532 nm sans conversion montre un seuil à 7 J/cm² environ. Par contre, les deux courbes enregistrées en présence de conversion de fréquence montrent un seuil de seulement 4.5 J/cm².

Dans le cas de la SHG, une efficacité de conversion énergétique d'environ 21% a été mesurée. Mais, si l'on veut calculer les fluences crêtes des deux longueurs d'ondes dans le cristal, il faut aussi tenir compte du fait que le faisceau généré a un diamètre moins important que le diamètre du faisceau pompe. Pour un faisceau pompe avec un profil spatial proche d'un faisceau Gaussien, et en présence de faibles taux de conversion, une réduction d'un facteur $\sqrt{2}$ du diamètre du faisceau est calculée théoriquement. Dans cette approximation, on peut dire que l'irradiation simultanée par 3.6 J/cm² à 1064 nm et 1.8 J/cm² à 532 nm (donc 5.4 J/cm² au total) cause autant de dégâts qu'une irradiation avec 11 J/cm² à 1064 nm ou 7 J/cm² à 532 nm.

Afin de compléter ces données, nous avons effectué des mesures du type R-on-1 dans différentes conditions de test, tout en surveillant l'efficacité énergétique de conversion pendant l'irradiation. Pour chaque condition de test, nous avons augmenté la fluence incidente jusqu'à cassure et avons alors noté la dernière fluence avant cassure comme seuil d'endommagement. Deux exemples de courbes typiques de mesure montrant l'évolution de l'efficacité énergétique de conversion sont présentés en Figure 38.

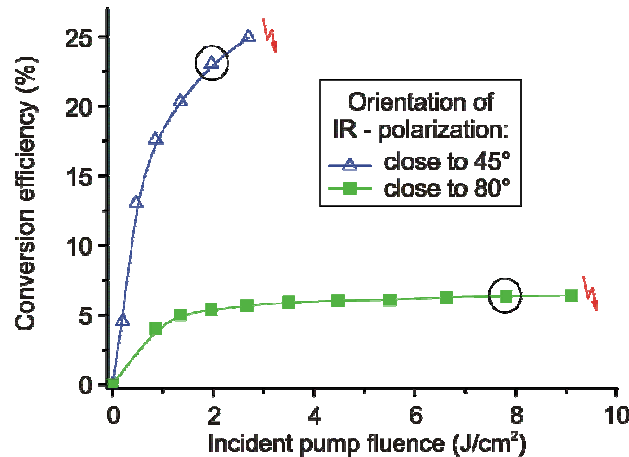


Figure 38 : Efficacité de conversion de type SHG en fonction de la fluence pompe incidente pour deux conditions de mesure. L'endommagement a été détecté manuellement par l'apparition de lumière 532 nm diffusée à la fluence marquée d'un éclair. La fluence encadrée et son efficacité énergétique de conversion ont été notées comme valeurs du seuil d'endommagement.

Les données de type R-on-1 ont ensuite été moyennées sur 4-5 sites pour chaque condition de mesure et nous les représentons en Figure 39 avec les seuils des courbes de la Figure 37.

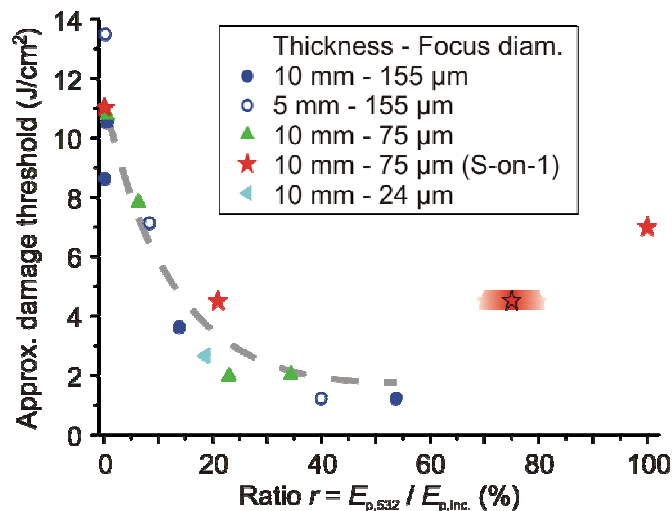


Figure 39 : Seuil d'endommagement (sous forme de fluence du faisceau pompe incident) en fonction de l'efficacité énergétique de conversion. Les mesures R-on-1 ont été effectuées avec différentes épaisseurs de cristaux et différents diamètres du faisceau de test. La courbe traitillée indique qualitativement la tendance observée en présence de SHG. Les deux points à droite représentent le test à 532 nm sans conversion et le test à 532 nm avec conversion 532 nm \rightarrow 1064 nm pour lequel l'efficacité de conversion a été estimée.

La Figure 39 montre, qu'en dépit de la variation des conditions de mesure, les données s'alignent autour d'une courbe caractéristique en ce qui concerne les données obtenues par SHG. Il n'est par contre pas évident de juger du degré de coopérativité du mécanisme d'endommagement à partir de cette représentation des données. Pour obtenir une représentation plus parlante, nous nous inspirons de DeMange *et al.* [60] et nous définissons un facteur de toxicité relative des deux longueurs d'ondes γ (ou $\gamma_{532/1064}$) par :

$$T_{532 \text{ seul}} = T_{532} + \gamma T_{1064},$$

où les T sont les valeurs seuils en fluence pour les différentes situations. Un γ inférieur à 1 représente donc le cas d'un matériau qui est moins sensible à une irradiation à 1064 nm qu'à une irradiation à 532 nm. Le paramètre γ peut être considéré comme une fonction de T_{1064} et une représentation de $\gamma(T_{1064})$ renseigne directement sur le degré de coopérativité du mécanisme d'endommagement, dans le sens que pour un mécanisme non-coopératif $\gamma(T_{1064})$ est constant.

D'un point de vue matériau, un γ constant peut être expliqué par un mécanisme d'endommagement simple, se basant sur la présence de précurseurs d'endommagement absorbant différemment les deux longueurs d'ondes (comme cela est attendu pour les particules nanométriques). Pour un mécanisme non-coopératif on attend donc $\gamma(T_{1064}) = \text{const.} = T_{532 \text{ seul}} / T_{1064 \text{ seul}} (= 0.64 \text{ dans notre cas})$. La représentation des mesures en termes de $\gamma(T_{1064})$ est donnée en Figure 40.

Cette représentation montre que le mécanisme d'endommagement est fortement coopératif entre les deux longueurs d'ondes 1064 nm et 532 nm. En particulier, les rôles des deux longueurs d'ondes peuvent s'échanger. La longueur d'onde de 532 nm est la plus toxique en présence de plus de 6 J/cm² de 1064 nm. Mais la lumière à 1064 nm devient plus toxique que celle à 532 nm s'il y a seulement une faible fluence à 1064 nm présente. (La courbe $\gamma(T_{1064})$ traverse la ligne $\gamma=1$ indiquée en pointillé fin. On retrouve donc, comme discuté ci-dessus, qu'un mélange des deux longueurs d'ondes cause beaucoup plus facilement un endommagement qu'une des deux longueurs d'ondes seule.

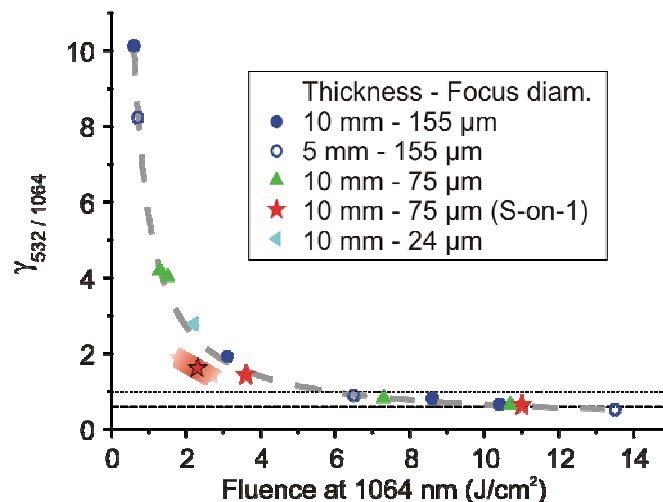


Figure 40 : Représentation des mesures de la Figure 39 sous la forme $\gamma(T_{1064})$. Les données s'alignent avec très peu de déviation le long d'une hyperbole (traitillée épaisse). La ligne horizontale traitillée fine représente la valeur de $\gamma = 0.64$ attendue dans le cas d'un mécanisme non-coopératif et la ligne pointillée fine indique $\gamma = 1$.

5.2.2.5. *L'influence de la qualité de la croissance cristalline sur l'endommagement dans KTP et RTP*

Une question qui est récurrente dans les études d'endommagement laser est celle de l'influence de la pureté chimique et de la perfection de la structure des cristaux. Nous avons, grâce à la collaboration avec Cristal Laser et à notre participation au projet Chemcam (CNES, Thales Laser), pu statuer sur ce point en ce qui concerne RTP [61]. Le comportement de KTP est probablement similaire. Cependant la validité des résultats est probablement limitée à ces cristaux ou à leur famille, et peut-être également à nos conditions de test, c'est-à-dire quelques pulses nanosecondes multimodes intenses.

La méthode expérimentale que nous avons retenue pour tester l'influence de l'absorption (causée par les impuretés) consistait à effectuer des tests d'endommagement laser dans deux secteurs différents de croissance du même cristal. Lors de la croissance de RTP (utilisant le méthode du flux), plusieurs facettes du germe se déplacent. Les potentiels de surface des différentes faces étant différents, les secteurs de croissance ainsi formés incorporent des quantités différentes d'impuretés présentes dans le flux. La Figure 41 montre une image d'« ombre portée », qui met en évidence les secteurs de croissance, et la Figure 42 présente des mesures d'absorption dans les différents secteurs. On constate que la qualité optique des deux secteurs est bonne, et que l'absorption, moyennée sur un volume d'approximativement 0.3 mm^3 , varie d'un facteur 2 environ autour d'une valeur de quelques centaines de ppm par cm.

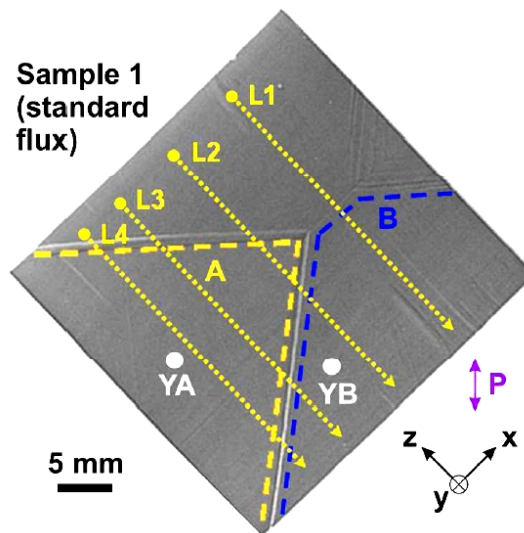


Figure 41 : Ombre portée d'un bloc de RTP (sample 1) avec les lignes L_i où l'absorption a été mesurée (centrée en épaisseur). **A** et **B** désignent les secteurs de croissance à l'intérieur desquels peu de défauts cristallins sont visibles. Aux positions Y_A et Y_B , un scan de l'absorption moyenne a été effectué dans le sens de la profondeur du bloc (10 mm).

Des mesures d'endommagement ont été effectuées dans les deux secteurs de croissance **A** et **B** à une longueur d'onde de 1064 nm et avec une polarisation à 45° par rapport à l'axe Z du cristal (configuration en cellule de Pockels). Ces mesures, présentées en Figure 43, ne mettent pas en évidence de différence notable en ce qui concerne le comportement d'endommagement laser.

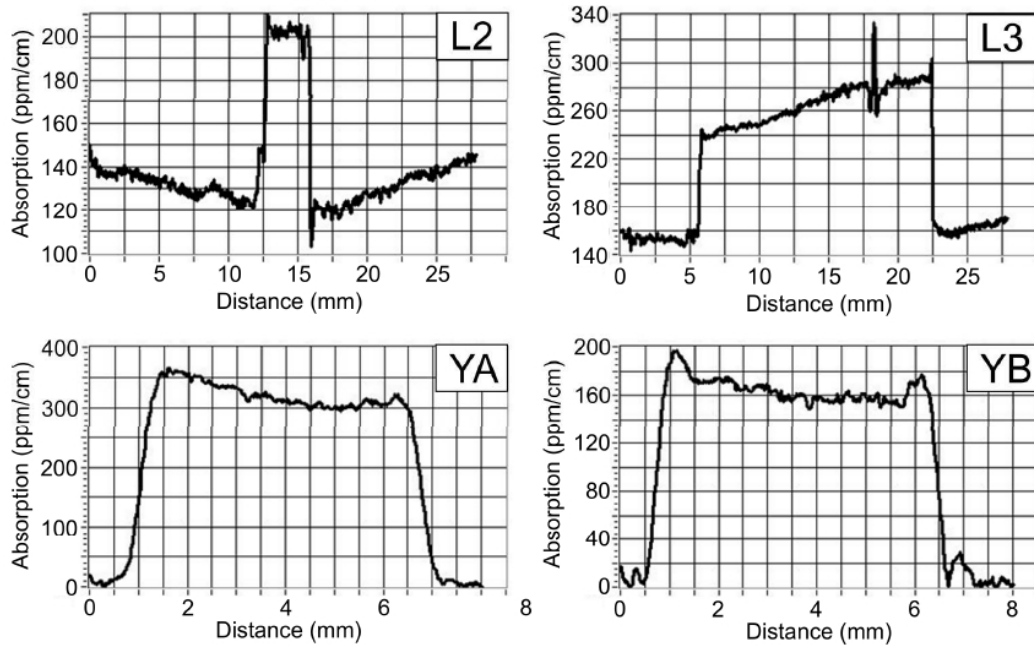


Figure 42 : Mesures d'absorption linéaire à 1064 nm effectuées le long des traces L_2 et L_3 à mi-épaisseur du cristal, et scans en épaisseur aux positions YA et YB. Pour ces scans en profondeur, les coordonnées en x correspondent au déplacement de l'échantillon et doivent être multipliées par l'indice optique pour trouver la position physique dans le cristal. Lors de ces mesures, l'absorption est moyennée sur une région de dimensions approximatives de 250 μm en transversale et 600 μm en profondeur.

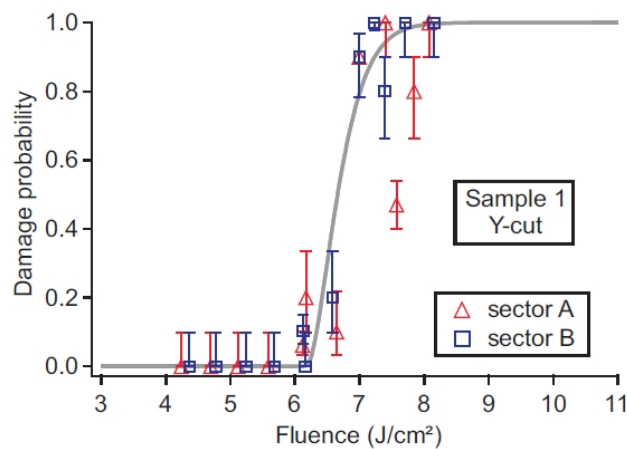


Figure 43 : Courbes d'endommagement laser en mode 200-on-1 dans les deux secteurs de croissance **A** et **B**. Aucune différence ne peut être décelée. (Paramètres : RTP, 1064 nm, polarisation à 45° de Z, propagation en *direction* Y.)

Ce résultat peut être rapproché de ce qui est observé dans les couches minces de bonne qualité où aucune corrélation entre l'absorption moyenne et le seuil d'endommagement laser n'a pu être mise en évidence. L'absence d'influence de la pureté du cristal (dans le cas de matériaux de haute qualité) nous a également été confirmée par un essai effectué par Cristal Laser, qui a comparé des cristaux standard avec des cristaux spécialement préparés à partir de matériaux primaires extra-purs pour constituer le flux, et n'a pas pu mettre en évidence de différence de comportement.

Nous avons également pu tester un cristal issu d'un *self-flux* dont la conductivité ionique en direction Z était inférieure d'un facteur 1000 à celle des cristaux standard. Malgré

cela, la courbe d'endommagement de ce cristal est à nouveau indiscernable de celle des cristaux standard dans nos conditions de test (Figure 44).

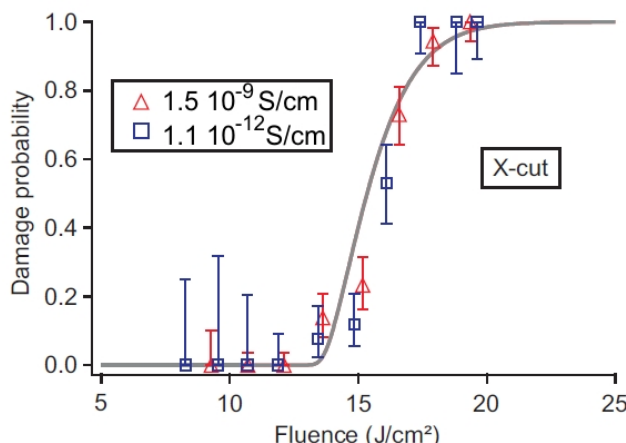


Figure 44 : Courbes d'endommagement laser en mode 200-on-1 dans deux cristaux ayant des conductivités ioniques très différentes. (Paramètres : RTP, 1064 nm, polarisation à 45° de Z, propagation en *direction X*.)

Finalement, nous avons pu tester quelques cristaux issus de flux expérimentaux. Ces cristaux présentaient des variations de conductivité ionique d'un facteur 3 environ et leur qualité cristalline et optique étaient largement inférieures à celles des cristaux standard présentés ci-dessus. Les tests d'endommagement laser ont néanmoins conduit à des résultats parfaitement analogues à ceux présentés en Figure 43 [61], sauf que pour des fluences de l'ordre de 8 J/cm², la probabilité d'endommagement semblait légèrement inférieure. Ceci s'explique par le fait que la moins bonne qualité optique des cristaux n'a pas permis la génération parasite de la deuxième harmonique avec une efficacité aussi élevée (voir section 5.2.2.4).

En résumé, tous ces résultats indiquent que les défauts de croissance ne sont pas responsables de l'initiation de l'endommagement laser dans nos conditions de test. Vraisemblablement, au moins à la longueur d'onde de 1064 nm, le faisceau laser génère lui-même par son interaction avec le matériau des précurseurs d'endommagement.

5.2.2.6. *Le mécanisme d'endommagement dans KTP et RTP*

On peut, à partir de l'analyse des données présentées dans les sections 5.2.2.2 à 5.2.2.5, proposer un modèle pour l'endommagement laser dans KTP [49]. Ce modèle décrit l'endommagement laser dans les conditions utilisées pour nos expériences, c'est-à-dire quelques pulses nanosecondes multi-modes intenses à 1064 nm, à 532 nm ou avec un mélange des deux longueurs d'ondes.

L'absence d'influence de la qualité cristalline sur le seuil d'endommagement dans RTP un matériau très similaire, la possibilité de décrire la fatigue par un effet statistique et, le plus important, l'existence d'un mécanisme collaboratif d'endommagement entre les longueurs d'ondes 1064 nm et 532 nm, ces différentes observations nous conduisent à considérer que *le mécanisme d'endommagement dans KTP implique des précurseurs d'endommagement induits par l'irradiation laser*.

Un modèle simple qui décrit bien l'ensemble des observations expérimentales décrites ci-dessus est schématisé en Figure 45.

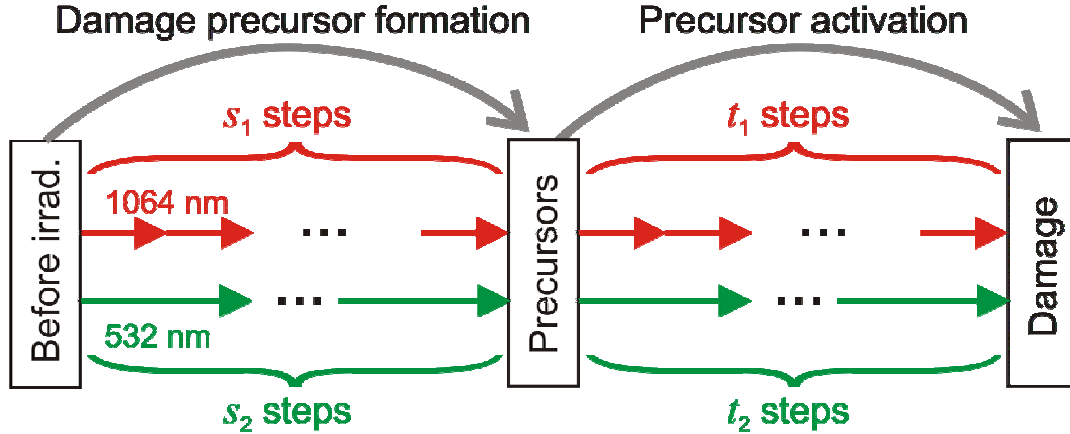


Figure 45 : Schéma général illustrant le mécanisme d'endommagement proposé. Chacune des deux étapes, génération des centres colorés (CC) et génération de l'état excité par 'absorption catastrophique', peut être initiée par l'une ou l'autre des deux longueurs d'ondes, avec des nombres de photons différents.

Des centres colorés identiques ou similaires à ceux qui causent le *gray-tracking* à des intensités moins importantes sont les précurseurs d'endommagement les plus probables. Des centres colorés induits par la lumière ont en fait été observés par Wang *et al.* lors d'études sur la 'green induced infrared absorption' GRIIRA [50]. Mürk *et al.* [59] et Proulx *et al.* [62] ont même décrit un mécanisme assez détaillé concernant la génération de centres colorés à partir de l'irradiation. Les phonons y jouent un rôle important ce qui correspond bien à nos observations de l'effet Raman en polarisation Z (section 5.2.2.6.b).

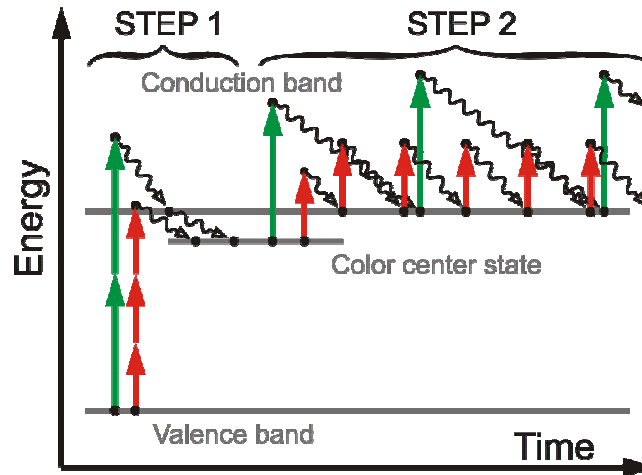


Figure 46 : Schéma physique illustrant le mécanisme d'endommagement proposé. Les centres colorés (CC) sont générés par l'interaction lumière matière et jouent le rôle de précurseurs d'endommagement. Les relaxations des électrons créent des phonons.

La largeur de la bande interdite de KTP (déterminée par mesure de l'absorption linéaire) dépend de la polarisation de la lumière et se situe à environ 3.5 - 3.7 eV [53, 62]. En comparaison, les photons à 1064 nm ont une énergie de 1.165 eV et ceux à 532 nm de 2.331 eV. On commence donc à quitter la gamme de transparence du KTP avec la troisième harmonique à 3.496 eV (355 nm). Dans le modèle proposé, l'étape multi-photon dominante qui mène finalement à la formation de précurseurs d'endommagement sera donc de trois pour 1064 nm ($s_1 = 3$) et de deux pour 532 nm ($s_2 = 2$).

Pour la deuxième partie du mécanisme d'endommagement, on peut supposer que le chauffage dans la bande de conduction des électrons qui sont générés à partir des centres colorés, se fait par des collisions de type électron-photon-phonon [63] ce qui implique $t_1 = t_2 = 1$. Une représentation plus physique du modèle est proposée en Figure 46.

5.2.2.6.a. Comparaison à l'endommagement collaboratif

Les deux étapes du modèle peuvent être décrites par les équations (1) et (2) ci-dessous, où (1) décrit le taux de formation du précurseur d'endommagement et (2) décrit le taux d'activation des précurseurs.

$$R_{CC} = a_1 F_1^3 + a_2 F_2^2 \quad (1)$$

$$R_{abs} = b_1 F_1 R_{CC} + b_2 F_2 R_{CC} \quad (2)$$

Les indices 1 et 2 se rapportent respectivement à la longueur d'onde fondamentale (1064 nm) et à la seconde harmonique (532 nm). Les fluences F_i correspondent aux seuils d'endommagement T_i si le taux d'événements d'absorption R_{abs} atteint une valeur seuil, K . Donc :

$$K = T_1^4 + \frac{a_2}{a_1} T_1 T_2^2 + \frac{b_2}{b_1} T_1^3 T_2 + \frac{a_2}{a_1} \frac{b_2}{b_1} T_2^3.$$

On remarque que seuls les rapports $\frac{a_2}{a_1}$ et $\frac{b_2}{b_1}$ influencent le résultat.

A partir d'une autre formulation du problème ($a_1 F_1^3 = \sigma_3 \Phi^3 n_0$) utilisant le flux de photons Φ et la densité des électrons de valence n_0 , on peut appliquer une formule empirique de la section efficace $\sigma_m = 10^{-19-31(m-1)} \text{ cm}^{2m} \text{ s}^{m-1}$ [64] pour calculer $a = \frac{a_2}{a_1} = \frac{\hbar \omega_1 \tau 10^{31}}{(4 \text{ cm}^2 \text{ s})} \approx 2800 \text{ J/cm}^2$. Avec le mécanisme supposé pour le chauffage des électrons dans la bande de conduction le paramètre $b = \frac{b_2}{b_1}$ vaut environ 1/16 [49].

En fixant la valeur seuil K par le seuil d'endommagement en absence de la deuxième harmonique ($T_1 = 11 \text{ J/cm}^2$; $T_2 = 0 \text{ J/cm}^2$) on obtient $K = T_1^4$ et on peut ainsi comparer les prédictions du modèle aux données expérimentales de la section 5.2.2.4.

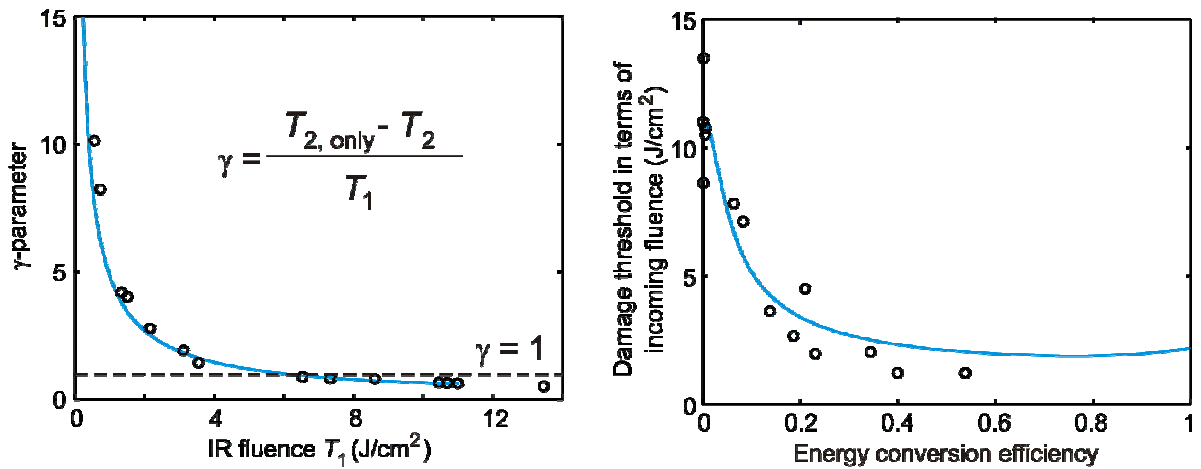


Figure 47 : Comparaison entre le modèle (ligne) et les données expérimentales d'endommagement collaboratif (points).

La Figure 47 montre que le modèle décrit parfaitement les données expérimentales d'endommagement collaboratif, par l'ajustement d'un seul paramètre K .

5.2.2.6.b. Comparaison à l'anisotropie en polarisation

Le mécanisme de formation des centres colorés induits par la lumière, détaillé par Mürk *et al.* et Proulx *et al.*, passe par la formation de lacunes de potassium, $V(K^+)$, et implique fortement les phonons [59, 62]. Wang *et al.* parlent dans ce contexte d'une déstabilisation des centres colorés par le phonon à 270 cm^{-1} qui est révélée par une résorption accélérée des centres colorés [50], une augmentation de l'efficacité OPO [65] et une augmentation du seuil pour l'effet Raman stimulé [66] en présence de phonons thermiques ayant cette énergie.

Pendant les tests d'endommagement en polarisation Z, nous observons de l'émission Raman stimulée, comme le montre la Figure 48. La génération de la longueur d'onde Raman (1096 nm) implique justement aussi la génération de phonons à 270 cm^{-1} qui réduisent la durée de vie des centres colorés.

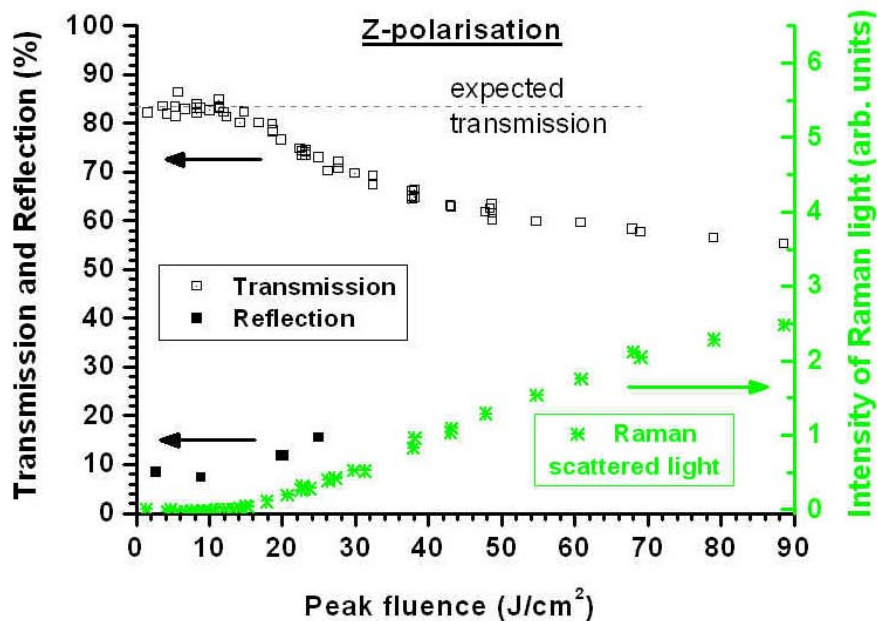


Figure 48 : Mesure de l'intensité de l'émission Raman lors d'un test d'endommagement S-on-1 en polarisation Z dans le volume d'un cristal de KTP. Le seuil d'endommagement pour les polarisations X et Y correspond au seuil de l'émission Raman stimulée.

Une réduction de la durée de vie des précurseurs d'endommagement photo-induits est en parfait accord avec notre observation d'un seuil d'endommagement plus élevé en polarisation Z (section 5.2.2.2.b), car le centre coloré peut absorber moins d'énergie si sa durée de vie est réduite. Comme, selon notre modèle, les deux longueurs d'ondes de 1064 nm et 532 nm induisent l'endommagement par le biais de ce précurseur (Figure 45), cette réduction de la durée de vie conduit à une augmentation du seuil d'endommagement pour les deux longueurs d'ondes comme nous l'avons observé.

Le seuil d'endommagement pour les polarisations X et Y correspond d'ailleurs au seuil de l'émission Raman stimulée à 270 cm^{-1} .

5.2.2.6.c. Comparaison aux autres observations

(i) **Observation** : On mesure dans KTP une dépendance de la probabilité d'endommagement avec le diamètre du faisceau de test (Figure 49), similaire à ce que l'on observe avec des matériaux dont les précurseurs d'endommagement sont issus de leur procédé de fabrication,

Explication : Cette dépendance est souvent bien décrite par des modèles basés sur la probabilité de rencontre entre la zone de haute fluence du faisceau et un précurseur d'endommagement [25, 28]. Le fait que les deux étapes du mécanisme d'endommagement du KTP (à savoir la création de précurseurs et leur activation) soient indépendantes (Figure 45) a pour conséquence que l'on retrouve en raison de la seconde, cette influence de la probabilité de rencontre entre un précurseur et le faisceau laser. La seule nuance est que dans le cas du KTP les précurseurs sont créés par le laser et leur distribution est donc inhomogène.

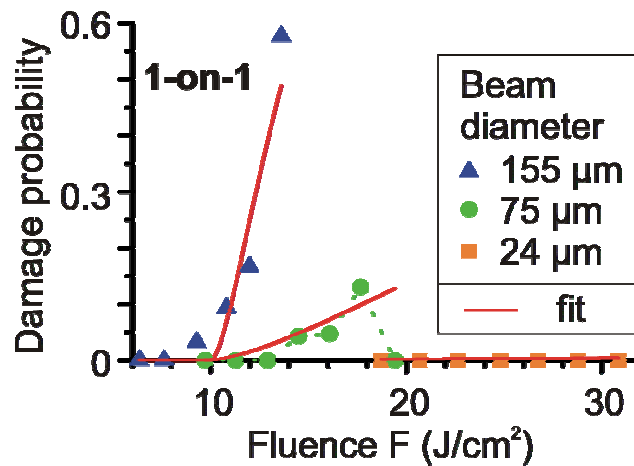


Figure 49 : Probabilité d'endommagement en volume de KTP mesurée pour trois diamètres de faisceaux différents à 1064 nm. Le comportement est bien décrit par un modèle de probabilité de rencontre représenté par le fit [28].

(ii) **Observation** : L'effet de fatigue est important lors de mesures S-on-1 à 1064 nm et il est absent lors des tests à 532 nm (section 5.2.2.3).

Explication : Comme expliqué précédemment, il est possible de décrire les mesures multi-tirs à 1064 nm par un effet statistique trouvant son origine dans un échantillonnage statistiquement indépendant effectué par chaque tir laser. Le modèle proposé ainsi que les mécanismes décrits par Mürk et Proulx [59, 62] montrent que la formation des centres colorés est bien plus probable à 532 nm qu'à 1064 nm (à même probabilité d'excitation électronique), car l'énergie amenée par deux photons de 532 nm (4.66 eV) dépasse celle amenée par trois photons de 1064 nm (3.50 eV). En particulier les 4.66 eV dépassent le seuil de 4.1 eV à partir duquel Proulx *et al.* ont trouvé que la création de paires de Frenkel devient le chemin de relaxation le plus probable [62]. A 1064 nm la probabilité d'endommagement est donc déterminée par la probabilité qu'un précurseur photo-induit soit formé, probabilité qui demeure la même pour chaque pulse dans une expérience multi-pulse. En comparaison, la formation d'un précurseur est pratiquement certaine après un événement d'absorption à deux photons à 532 nm, ce qui revient à dire que la première étape du modèle est pratiquement déterministe, et la mesure va donc dans ce cas être décrite simplement par la probabilité de présence d'un précurseur dans la zone de haute fluence du faisceau.

La dénomination « effet de fatigue » est ainsi utilisée de manière abusive en ce qui concerne KTP car le matériau n'évolue pas lors des tests multi-pulses. Un autre indice en ce sens est le fait qu'une modification du matériau se ferait plus facilement avec une longueur d'onde plus courte, alors que l'effet de fatigue observé à 1064 nm disparaît, lui, à 532 nm.

(iii) **Observation** : Les courbes de probabilité d'endommagement ne dépendent pas de modifications du procédé de croissance s'il s'agit de cristaux de haute qualité, même quand les caractérisations des cristaux indiquent clairement des taux de défauts et d'impuretés très différents.

Explication : Si la densité volumique de précurseurs photo-induits dépasse la densité volumique de défauts dus à l'élaboration du matériau, on ne remarque pas l'influence de ces derniers. Dans d'autres conditions par contre, pour lesquelles la densité volumique de précurseurs photo-induits est très basse, différentes conditions de croissance mènent à des résistances différentes des cristaux au flux laser, comme on peut le voir avec l'exemple du KTP dit '*gray-track resistant*'.

5.2.2.6.d. Résumé et remarques sur le modèle proposé

En résumé, dans nos conditions de test, l'endommagement laser dans KTP est bien expliqué par le modèle à deux étapes indépendantes que nous avons proposé [49].

La première étape consiste en la création de précurseurs d'endommagement par l'irradiation elle-même. La seconde étape décrit l'activation de ces précurseurs par la lumière.

Ce mécanisme est fortement coopératif entre les deux longueurs d'ondes de 1064 et 532 nm car la première étape est préférentiellement induite à 532 nm, alors que la deuxième étape montre une section efficace plus importante à 1064 nm.

Le modèle explique une large gamme d'observations incluant l'anisotropie du seuil par rapport à la polarisation, la coopérativité entre 1064 nm et 532 nm, l'absence d'effet de 'fatigue' à 532 nm, la présence de fatigue à 1064 nm et l'indépendance des seuils d'endommagement par rapport à des variations des conditions de croissance.

Nous avons ici formulé le modèle pour KTP, un matériau pour lequel une grande quantité d'études fondamentales a été effectuée, mais en y associant les observations faites dans RTP, car les deux matériaux sont très similaires tant d'un point de vue cristallographique que d'un point de vue d'endommagement laser [37].

Très probablement un modèle similaire peut être développé pour LBO, dans lequel les ions Li^+ jouent un rôle analogue aux ions K^+ dans KTP. Les observations de l'anisotropie par rapport à la polarisation Z, et la dépendance de la fatigue en fonction de la longueur d'onde sont similaires par rapport à KTP / RTP.

5.2.3. Analyses non destructives liées à l'endommagement laser

Nous avons de longue date dans le groupe une activité d'analyse non destructive des couches minces par des mesures d'absorption par déflexion photothermique [67-72]. A partir de 2004, nous avons étendu cette approche à des analyses spectroscopiques dans le cadre d'un projet ACI (ANR jeune chercheur) obtenu par Jean-Yves Natoli. Par la suite, une thèse, que j'ai co-encadrée avec Jean-Yves Natoli a pu commencer en 2006 grâce à une bourse CNRS – Région. Les travaux de thèse ont ainsi pu bénéficier d'équipements récents acquis dans le cadre de l'ACI, et la première activité de cette thèse a été le montage et l'automatisation d'un nouveau banc de mesure. Le nouveau banc a été conçu pour permettre à la fois des mesures destructives et non-destructives.

Les tests d'endommagement laser destructifs ont le grand désavantage de détruire le composant que l'on souhaite caractériser. Leur importance technologique est en fait due à leur reproductibilité pour les échantillons issus d'un même lot de fabrication. En fonction de la précision recherchée pour la caractérisation destructive, il est ainsi nécessaire de détruire un nombre plus ou moins important de composants sur chaque lot de fabrication afin de pouvoir estimer le seuil d'endommagement des composants restants du lot.

L'idée d'utiliser des analyses non-destructives est très ancienne et tous les fabricants de verres en appliquent différentes versions afin de subdiviser leur production en produits de différentes qualités (par exemple Suprasil I, II, III, etc.). Dans notre groupe, Mireille Commandré a commencé en 1987 à développer des outils non destructifs servant à la caractérisation de faibles absorptions dans des couches minces [71]. En 2006, ces travaux ont été appliqués à la détection de billes d'or nanométriques isolées d'un diamètre de 60 nm ou plus dans des matériaux modèles [73]. Bien que les techniques photothermiques mises en œuvre pour ces mesures aient été améliorées et poussées plus avant, tant dans un but de compréhension fondamentale que d'applications en biologie [74, 75], elles n'ont à ce jour pas permis de détecter, de caractériser, ou d'identifier de vrais précurseurs d'endommagement laser dans des matériaux optiques intéressants, développés pour des applications haute puissance (par exemple des couches de HfO_2 [76]). Nous avons alors décidé de les coupler à des mesures de photoluminescence pompée à la longueur d'onde d'utilisation, autre technique de caractérisation non destructive, et de déterminer s'il existait des corrélations entre les résultats fournis par ces explorations non destructives et les résultats obtenus plus classiquement à l'aide de mesures destructives.

Les matériaux optiques qui ont été étudiés étaient des couches minces de HfO_2 , et des cristaux non linéaires de KH_2PO_4 (KDP). Les couches minces de HfO_2 ont été déposées en collaboration avec le groupe RCMO de l'Institut Fresnel par différentes techniques de dépôt, ce qui a permis l'obtention d'échantillons avec des densités volumiques de défauts variables. Le deuxième matériau, KDP, a été analysé en collaboration avec le CEA / Cesta, car il sera utilisé dans le Laser MégaJoule.

5.2.3.1. Couches minces en oxyde d'hafnium (HfO_2)

5.2.3.1.a. Connaissances préalables

Les connaissances préalables sur les couches de HfO_2 que nous avons examinées proviennent d'une part de la littérature scientifique et d'autre part de travaux qui ont été menés précédemment sur les mêmes échantillons.

Le HfO_2 est un matériau à haut indice largement utilisé sous forme de couches minces pour l'optique depuis 1993 environ [77]. En 2000, Dijon *et al.* ont montré qu'il était possible de fabriquer des miroirs à très haute tenue au flux laser à 1064 nm [78]. Pour déposer les couches minces optiques de HfO_2 , on utilise typiquement des méthodes de dépôt dites de type PVD (*Physical Vapor Deposition*), à commencer par l'évaporation par faisceaux d'électrons (EBD, *Electron Beam Deposition*) qui peut être conduite sous différentes variantes :

- (i) EBD simple à partir de l'oxyde (abrégé par la suite comme EBD HfO_2)
- (ii) EBD simple à partir du métal en atmosphère oxydante (abrégé par la suite comme EBD Hf)

Ces deux méthodes produisent des couches plus ou moins poreuses à l'échelle nanométrique. Deux autres méthodes de dépôt permettront d'obtenir des couches plus denses :

- (iii) On peut éliminer cette porosité à l'aide d'un plasma qui bombarde le matériau déposé avec des ions pendant le dépôt et, de cette manière, le compacte (RLVIP, *Reactive Low Voltage Ion Plating*). Pour ces dépôts, une cible métallique en atmosphère oxydante est utilisée.
- (iv) Une méthode similaire qui travaille avec deux faisceaux d'ions (l'un pour évaporer la cible, l'autre pour compacter la couche) est de plus en plus utilisée, le DIBS (*Dual Ion Beam Sputtering*). Pour ces dépôts une cible métallique en atmosphère oxydante est également utilisée.

Il existe aussi d'autres méthodes de dépôt de couches minces pour l'optique que je ne vais pas citer ici car nous ne les avons pas utilisées. Le dépôt de couches minces étant un processus avec de nombreux paramètres, le savoir-faire de l'opérateur qui les prépare influence de manière significative la tenue au flux laser [79]. Afin d'établir des corrélations entre les méthodes de caractérisation destructives et non-destructives, il est en conséquence nécessaire d'effectuer toutes les analyses avec des échantillons sortant d'un même lot de fabrication.

Pour la caractérisation destructive de ces couches, nous avons pu nous appuyer sur la thèse de Jérémie CAPOULADE qui a effectué les mesures destructives en mode 1-on-1 pour les quatre méthodes de dépôt citées ci-dessus et à deux longueurs d'onde, 1064 nm et 355 nm. Ces mesures sont résumées en Figure 50. L'épaisseur des échantillons était adaptée à la longueur d'onde de test et l'indice de réfraction du matériau déposé tel que, dans tous les cas, il s'agissait de couches « 2H » ($n_c e_c = \lambda/2$, avec n_c l'indice optique de la couche et e_c son épaisseur physique) [80].

Ces résultats ne sont pas forcément représentatifs de couches commerciales produites avec les mêmes méthodes de dépôt, car des mesures d'absorption par microscopie photothermique, de rugosité par AFM, et de cristallinité par diffraction X ont montré que la couche DIBS en particulier n'était pas très bien réussie.

Les informations concernant la luminescence de l' HfO_2 proviennent d'études motivées par les applications en micro-électronique de ce matériau [81]. Les méthodes de dépôt de couches minces utilisées dans ce contexte sont différentes (en général de type CVD, *Chemical Vapor Deposition*) car on veut obtenir des couches plus fines avec une très bonne qualité du matériau, des fois même de manière épitaxiale par rapport au substrat. La Figure 51 présente un assemblage de spectres de luminescence de l' HfO_2 en mentionnant la méthode de dépôt utilisée.

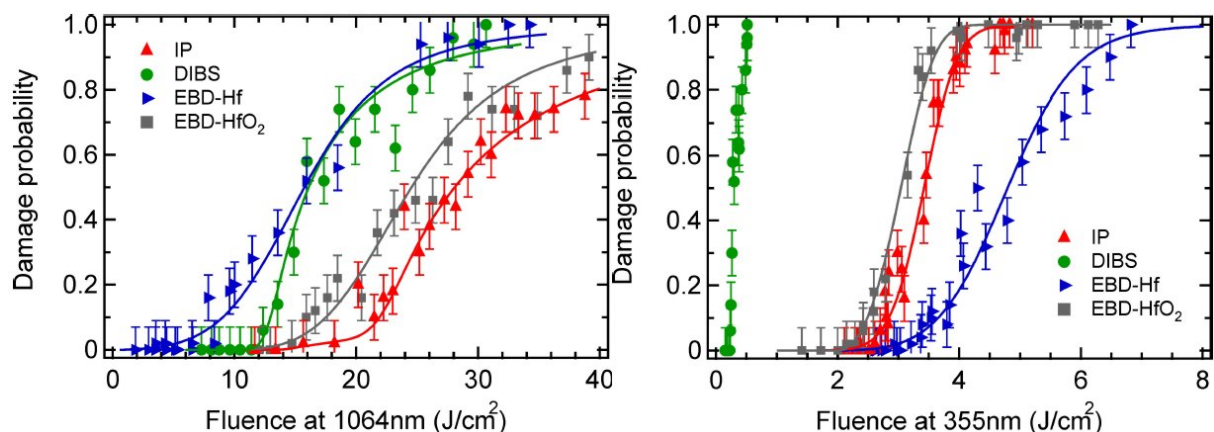


Figure 50 : Mesures destructives de probabilité d'endommagement en mode 1-on-1 sur les huit échantillons de type 'monocouche 2H'. Les diamètres de faisceau étaient de 44 μm à 1/e (en intensité) pour 1064 nm et de 3 μm pour 355 nm (longueur de pulse 10 ns).

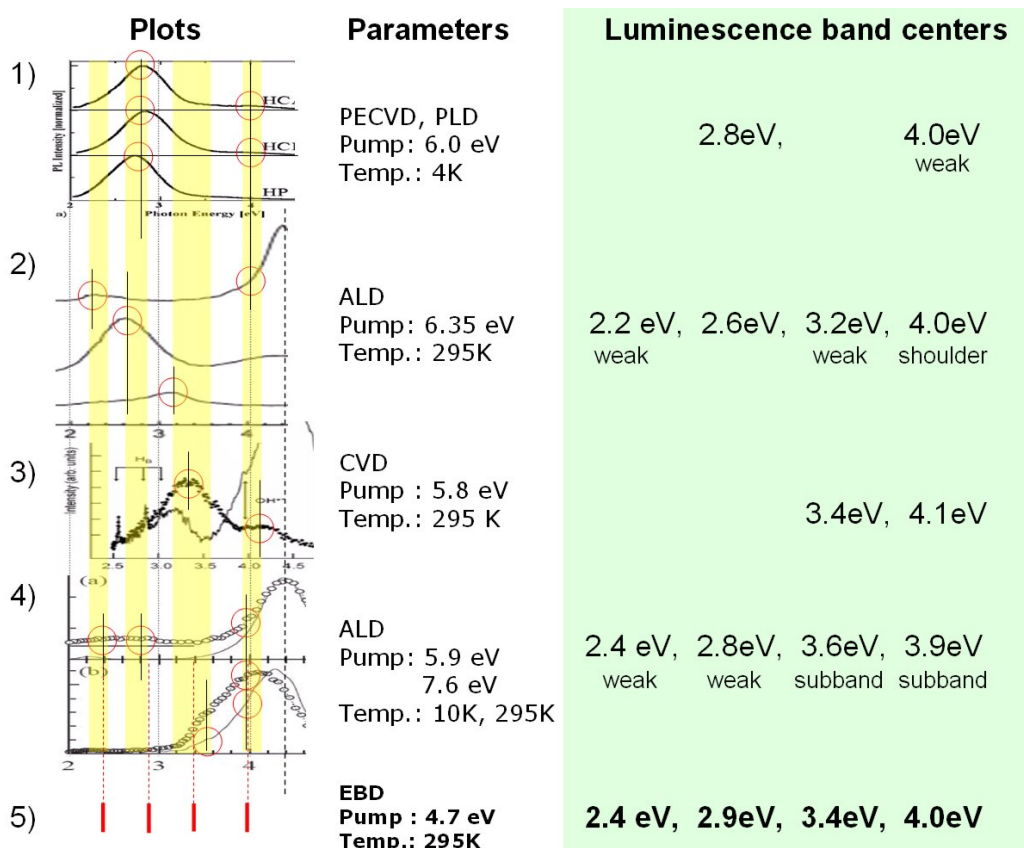


Figure 51 : Spectres de photoluminescence issus de la littérature. Les différentes lignes se rapportent aux références suivantes : 1) Ito *et al.* [82] ; 2) Aarik *et al.* [81] ; 3) Rastorguev *et al.* [83] ; 4) Kirm *et al.* [84]. La ligne 5) montre les positions des bandes que nous avons choisies pour déconvoluer nos spectres de luminescence obtenus sur les échantillons fabriqués par EBD.

Ces spectres montrent des bandes de luminescence variables, mais que nous pouvons regrouper en quatre groupes. Ces quatre groupes nous ont servi par la suite pour fixer les centres des bandes utilisées pour la déconvolution des spectres de luminescence obtenus sur nos échantillons fabriqués par EBD (section 0). Les écarts de position des bandes s'expliquent par les différences entre les méthodes de dépôt utilisées (CVD : *chemical vapor deposition* ; PECVD : *plasma enhanced CVD* ; ALD : *atomic layer deposition* ; et PLD :

pulsed laser deposition) et les énergies photoniques des rayonnements pompe utilisés (de 5.8 à 7.6 eV). Pour comparaison : la largeur de la bande interdite du HfO_2 est d'au moins 5.0 - 5.6 eV, avec des variations qui dépendent de la cristallinité du matériau [85, 86].

La ligne pointillée vers 4.5 eV montre une bande importante de luminescence qui est présente dans la plupart des spectres et qui est probablement due aux excitons [84]. Cette bande est donc de nature intrinsèque alors que les autres sont induites par des défauts. La méthode que nous utilisons de pomper la luminescence par des photons qui ne dépassent pas le gap ($4.66 \text{ eV} < 5.0 \text{ eV}$) et en utilisant de basses intensités (0.2 MW/cm^2 ou 2 mJ/cm^2) nous garantit en quelque sorte que l'information contenue dans les spectres concerne principalement les défauts du matériau. Nous nous intéressons à ces défauts parce qu'ils peuvent agir comme défauts précurseurs de l'endommagement laser.

5.2.3.1.b. Observation de différents types de défauts (couche DIBS)

Les courbes de probabilité d'endommagement laser (tests destructifs) de beaucoup de verres et de couches minces sont bien décrites par des modèles statistiques de rencontre entre la zone de haute fluence du faisceau laser et un « précurseur d'endommagement » qui peut être un défaut quelconque du matériau [25, 28]. Le modèle le plus simple caractérise les défauts responsables de l'endommagement laser par leur densité volumique et leur seuil d'endommagement. Dans le cas le plus simple, nous supposons que la fabrication des couches minces a généré un seul type de défauts qui est responsable de l'endommagement laser.

La photoluminescence pompée juste en dessous du *band gap*, des mesures d'absorption et de diffusion, toutes effectuées simultanément avec une résolution spatiale de quelques dizaines de microns [69], peuvent nous renseigner sur des zones du matériau présentant des défauts différents. Grâce à un travail préalable dans l'équipe, nous avons pu effectuer une telle mesure en utilisant une résolution spatiale de $30 \mu\text{m}$ environ (maximisant ainsi la sensibilité de la mesure d'absorption) et une longueur d'onde pompe de 351 nm (3.53 eV, une longueur d'onde proche de celle de la troisième harmonique du laser YAG pour lequel les tests destructifs ont été effectués) [87]. La Figure 52 montre le résultat sur l'échantillon DIBS fin (2H à 355 nm, donc d'une épaisseur physique d'environ 85 nm).

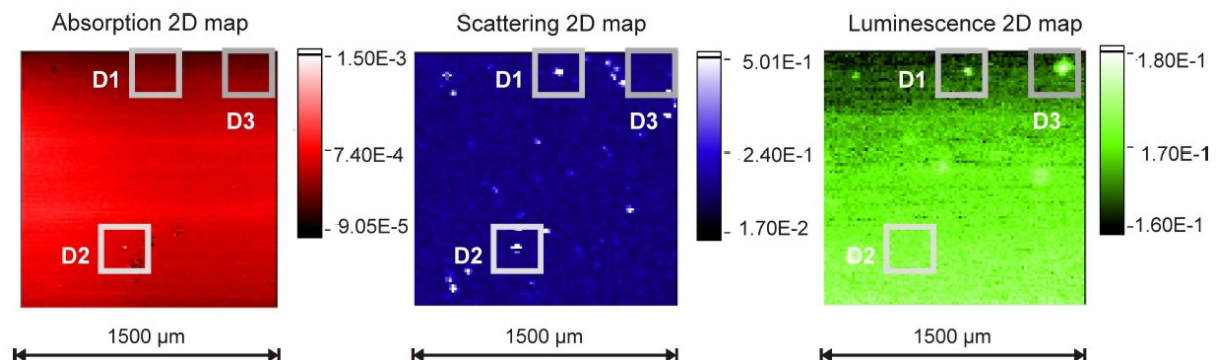


Figure 52 : Cartographies d'absorption, de diffusion et de luminescence intégrée d'une couche de HfO_2 d'épaisseur 2H à 355 nm déposée par DIBS et pompée à la longueur d'onde 351 nm (3.53 eV). Les carrés D1, D2 et D3 indiquent la localisation de défauts de différentes natures discutées dans le texte.

Cette mesure nous permet de distinguer trois types de défauts différents, désignés par D1, D2 et D3 dans la figure. D1 est diffusant et luminescent, mais pratiquement pas absorbant,

D2 est absorbant et diffusant mais pratiquement pas luminescent, et D3 est presque uniquement luminescent [87].

De façon très générale, les méthodes non destructives révèlent de nombreux types de défauts, dont probablement un seul de tous ceux décelés est responsable de l'endommagement laser. Et ce, même si les méthodes ont été choisies pour leur aptitude à caractériser uniquement des défauts et plus précisément parmi les défauts, seulement ceux qui sont pompés par la longueur d'onde d'utilisation du composant. (Ceci est évidemment une description simplifiée de la problématique.)

Cette mesure met en fait en évidence la plus grande difficulté de ce sujet de recherche : l'identification de la signature des précurseurs d'endommagement dans les multiples informations fournies par les méthodes non destructives.

5.2.3.1.c. Réponse en luminescence et méthode de dépôt

Un exemple simple d'un facteur qui influence fortement les spectres de luminescence mais pas directement la résistance au flux laser est le fait d'utiliser ou non l'assistance ionique avec la méthode de dépôt. Intuitivement, on aurait tendance à penser que plus on détecte de fluorescence, plus la couche contient des défauts, et moins elle est résistante aux flux intenses. En comparant les spectres de luminescence présentés en Figure 53 avec les courbes d'endommagement laser de la Figure 50, on se rend compte que cette idée n'est pas correcte si l'on considère toutes les techniques de dépôt utilisées [87].

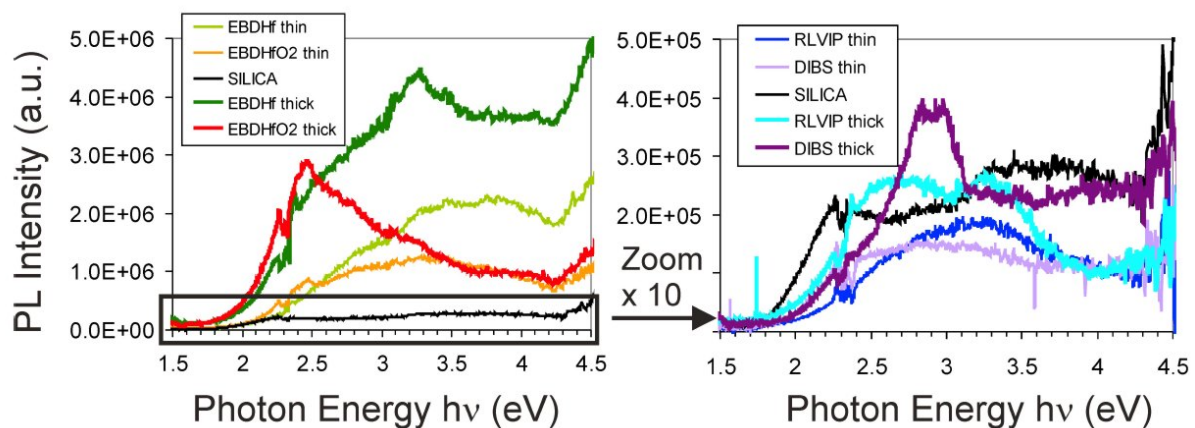


Figure 53 : Spectres de luminescence grande surface obtenus par pompage à 266 nm (4.66 eV) des huit échantillons. Les spectres des couches poreuses sont présentés sur le graphique de gauche, celles des couches denses sur le graphique de droite. Dans les deux cas, le signal obtenu avec le substrat nu en silice a été ajouté comme référence (trait noir). (Épaisseurs : « épais » = 2H à 1064 nm = 255 nm ; « fin » = 2H à 355 nm = 85 nm.)

Les couches denses, produites par les méthodes assistées (RLVIP et DIBS) et visibles uniquement sur le graphe de droite, émettent beaucoup moins de fluorescence que les couches poreuses produites par EBD. Cependant, la performance en endommagement laser des couches denses n'est pas systématiquement meilleure que celle des couches poreuses, et dans le cas de la couche DIBS en UV, elle est même bien inférieure à celle des couches poreuses.

La raison de la non traduction du contraste en luminescence par un contraste en endommagement laser est vraisemblablement le « *quenching* » de la luminescence dans les couches denses. Il faut en fait se rappeler que les techniques assistées donnent des couches compactes qui sont le plus souvent sous contrainte compressive importante [88]. La proximité des défauts avec d'autres atomes permet plus facilement une relaxation non-radiative comme cela est fréquemment observé (fluorescence quenching).

Pour la suite de l'analyse, nous nous sommes donc focalisés uniquement sur les couches poreuses qui présentent un signal de luminescence bien supérieur à celui du substrat nu.

5.2.3.1.d. Corrélations possibles pour l'EBD

Les spectres de luminescence décrits dans la littérature présentent typiquement quatre bandes de luminescence dues à de possibles défauts dans HfO_2 (voir section 5.2.3.1.a). Elles sont centrées autour de 2.4 eV, 2.9 eV, 3.4 eV et 4.0 eV et ont à température ambiante des largeurs à mi hauteur allant de 0.4 à 0.5 eV environ. Bien que ces spectres soient obtenus sur des couches produites par des méthodes de dépôt assez différentes des nôtres, il est possible de décrire nos spectres avec ces bandes (Figure 54 et Tableau 6).

Nos spectres corrigés (Figure 54) présentent en plus des quatre bandes proposées une augmentation de l'intensité de la luminescence à partir de 4.3 eV [87]. Il peut éventuellement s'agir de la bande d'origine excitonique mentionnée dans la littérature [84], mais il faut se montrer très prudent avec l'interprétation de ces énergies car ces longueurs d'ondes sont fortement atténuées par le filtre que nous utilisons pour rejeter la diffusion de la lumière pompe. Pour cette raison, nous avons seulement pris en compte cette augmentation en rajoutant une bande à 4.6 eV dans la déconvolution, bande que nous ne mentionnerons plus par la suite.

Les largeurs de bandes utilisées pour la déconvolution des spectres de nos couches EBD ne sont d'ailleurs pas beaucoup plus élevées que celles des couches obtenues par CVD, PECVD, ALD et PLD (Figure 51) qui souvent ont subi une étape de recuit thermique supplémentaire que nous n'avons pas effectuée.

Sur la base de ces résultats de déconvolution en considérant uniquement les échantillons EBD nous pouvons essayer de trouver des corrélations entre les mesures de luminescence et les mesures d'endommagement laser. Il faut pour cela émettre deux postulats :

- (i) Un type de défauts est responsable d'une bande de luminescence et cause un endommagement laser à une fluence précise (seuil d'endommagement).
- (ii) L'efficacité quantique pour la luminescence est similaire pour tous les types de défauts.

En étudiant les courbes d'endommagement laser de la Figure 50, nous voyons que pour l'endommagement à 1064 nm, les courbes de l'échantillon EBD Hf et EBD HfO_2 ont approximativement la même pente et des seuils différents. Selon le modèle simple, ceci correspond alors à deux défauts différents ayant la même densité volumique. S'appuyant sur les postulats énoncés, ceci correspondrait à deux bandes de luminescence différentes et de surface comparable entre les deux échantillons épais. Cette condition est remplie pour deux combinaisons : bande 1 (Hf) / bande 4 (HfO_2) et bande 3 (Hf) / bande 2 (HfO_2). Pour déterminer laquelle de ces hypothèses est la plus probable, il serait nécessaire de savoir si ces bandes de luminescence sont liées à des contaminants, et si possible, d'attribuer une transition précise à chacune des bandes.

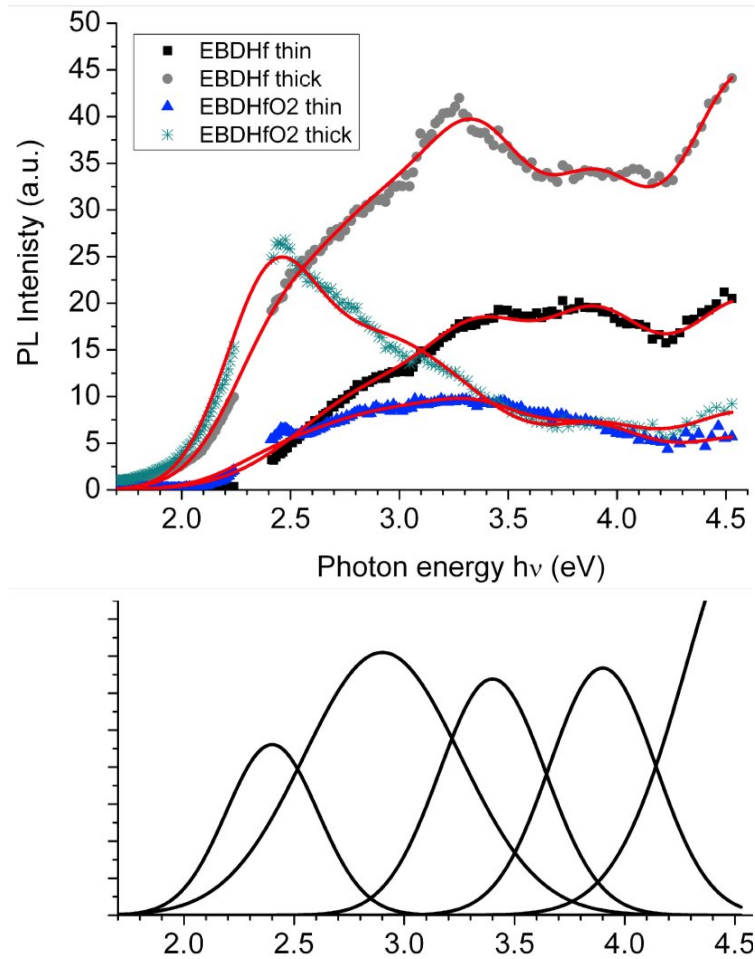


Figure 54 : Spectres de luminescence des échantillons EBD avec illustration de la déconvolution utilisant les bandes décrites en Tableau 6.

Tableau 6 : Définition des bandes utilisées pour la déconvolution des mesures de luminescence sur les couches EBD et valeurs des surfaces de bandes obtenues. Les valeurs des surfaces des bandes sont données en unités arbitraires, mais identiques entre elles.

Déf. des bandes	Nom	bande 1	bande 2	bande 3	bande 4
	Position (eV)	2.4	2.9	3.4	3.9
	Largeur FWHM (eV)	0.49	0.84	0.57	0.57
Surfaces des bandes	Ech. EBD Hf épais	41	253	154	160
	Ech. EBD HfO ₂ épais	96	140	20	35
	Ech. EBD Hf fin	0	93	77	97
	Ech. EBD HfO ₂ fin	8	69	36	35

A 355 nm les courbes d'endommagement laser de la Figure 50 montrent que les échantillons EBD Hf et EBD HfO₂ ont approximativement le même seuil et des pentes différentes. Selon le modèle simple, le rapport des pentes correspond à une densité volumique de défauts environ deux fois supérieure pour l'EBD HfO₂ que pour l'EBD Hf. Une corrélation avec la luminescence, sous condition de validité de nos postulats, serait alors trouvée si l'on peut trouver une bande dont la surface soit deux fois supérieure pour la couche EBD HfO₂ que

pour la couche EBD Hf. Mais au contraire, la couche EBD HfO₂ montre moins de luminescence que la couche EBD Hf et ceci pour toutes les bandes (la bande 1 étant pratiquement absente dans les deux cas). Pour cette longueur d'onde et ces échantillons, il n'y a donc sans doute pas de corrélation entre endommagement laser et luminescence. Par contre, les mesures d'absorption par photothermie ont montré une corrélation avec l'endommagement laser [87].

Il convient d'insister sur le fait qu'à ce jour, nous n'avons pas eu l'occasion de regarder à quel point ces résultats sont généralisables. Notre collaboration avec le Laser Zentrum Hannover (LZH) en Allemagne nous donnera probablement cette occasion dans le cadre de la thèse de doctorat de Céline Gouldieff qui est en cours.

5.2.3.1.e. La question de l'interface

Un point que nous avons encore insuffisamment abordé, du point de vue endommagement laser comme du point de vue analyse non destructive, mais que l'on ne peut pas ne pas considérer dans cette discussion, est celui du rôle de l'interface substrat-couche.

Dans tout dépôt de couches minces, les concentrations d'impuretés et de défauts sont particulièrement élevées au niveau des interfaces, ce qui, ajouté au fait que l'interface est aussi un point de changement des propriétés mécaniques de l'échantillon, en fait un point d'initiation de l'endommagement laser particulièrement probable. La localisation du point d'initiation de l'endommagement peut être déduite, avec une certaine incertitude, des morphologies des endommagements. Mais différentes études ont montré que l'interface n'est pas toujours le point d'initiation de l'endommagement. Des raisons possibles pour une initiation de l'endommagement ailleurs qu'à l'interface substrat-couche sont par exemple la distribution du champ électrique et des défauts volumiques dans les couches.

Cette question du rôle de l'interface se pose aussi en ce qui concerne les défauts qui génèrent la luminescence. Nos mesures de diffraction X sur les couches « fines » et « épaisses » déposées par le même procédé ont montré que les couches « fines » DIBS, RLVIP et EBD HfO₂ étaient plutôt amorphes, alors que les couches « épaisses » possédaient une cristallinité partielle dont les particularités dépendent de la méthode de dépôt. Les couches EBD Hf par contre sont totalement similaires indépendamment de leur épaisseur au vu des mesures de diffraction X, et l'on peut donc utiliser les mesures de luminescence sur les deux épaisseurs pour extraire la contribution de l'interface des spectres de luminescence analysés dans la section 5.2.3.1.d. Cette analyse montre que la fluorescence de l'interface de ces échantillons concerne surtout les bandes 3 et 4 [87].

5.2.3.2. Cristaux non-linéaires de KH₂PO₄ (KDP)

5.2.3.2.a. Quelques mots sur le matériau

Le KDP est utilisé comme cristal non linéaire de conversion de fréquence et de commutation électro-optique dans les grandes installations « Laser Megajoule » en France et « National Ignition Facility » aux Etats-Unis, et a, de ce fait, été l'objet d'une multitude de travaux ces 15 dernières années. En particulier, une technique de croissance rapide de ces cristaux a été développée afin d'obtenir des « boules » de dimensions 50 cm x 50 cm x 50 cm (poids de 360 kg) en 6 mois. Les cristaux issus de la croissance rapide contiennent deux secteurs de croissance que l'on nomme respectivement « prismatique » et « pyramidal », car la croissance rapide a lieu simultanément sur plusieurs facettes du germe. Des études d'analyse élémentaire et d'absorption ont montré que le secteur « prismatique » contient en

général beaucoup plus d'impuretés que le secteur « pyramidal » [89]. Le seuil d'endommagement laser ne dépend lui pas significativement des concentrations d'impuretés, mais plutôt de la température de croissance [90], des recuits thermiques [89], ou des recuits au laser [91].

Tout ceci indique que le KDP (croissance rapide) est un matériau complexe dont les propriétés évoluent, sous influence de la lumière et de la chaleur.

5.2.3.2.b. *La luminescence des deux secteurs de croissance*

Des mesures de luminescence ont été effectuées avec la longueur d'onde pompe de 266 nm (4.66 eV). Pour comparaison, le band gap du KDP est habituellement estimé à 7.1 eV ou plus [92].

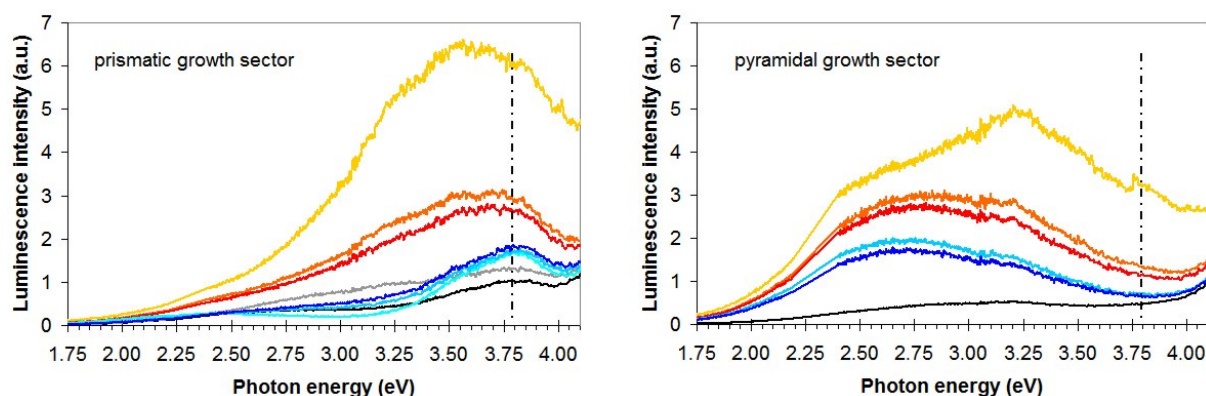


Figure 55 : Spectres de luminescence de cristaux de KDP (croissance rapide). A gauche, un cristal coupé dans le secteur prismatique. A droite, un cristal coupé dans le secteur pyramidal. L'augmentation du signal pour les hautes énergies photoniques qui est visible surtout dans le secteur pyramidal est le début de la diffusion Raman. Tous les spectres d'un graphique ont été enregistrés sur un même cristal. Les différences visibles ont leur origine dans différents historiques (temps de pompage, mesure de luminescence et/ou recuit avant la mesure).

La Figure 55 présente des spectres de luminescence sur des cristaux coupés dans le secteur prismatique (à gauche) et le secteur pyramidal (à droite). Les courbes montrent que l'on obtient des spectres assez différents dans chacun des deux secteurs, selon l'historique du cristal (discussion voir section 5.2.3.2.c). On ne peut en particulier trouver aucune longueur d'onde à laquelle *l'intensité* de la luminescence soit un indicateur du secteur de croissance pour tous les historiques testés. Il existe quand même une différence systématique entre les spectres des deux secteurs : la présence ou l'absence d'une bande d'émission à 3.78 eV environ.

5.2.3.2.c. *Evolution du niveau de luminescence*

Nous avons observé une évolution de l'intensité et de la forme des spectres avec le temps d'irradiation à 4.66 eV (lumière pompe). L'intensité du spectre augmente ou diminue avec le temps d'irradiation selon l'historique du cristal, mais la soustraction « dernier spectre enregistré » - « premier spectre enregistré » donne toujours un spectre d'une forme triangulaire caractéristique (centré à 3.25 eV environ). La Figure 56 en montre un exemple.

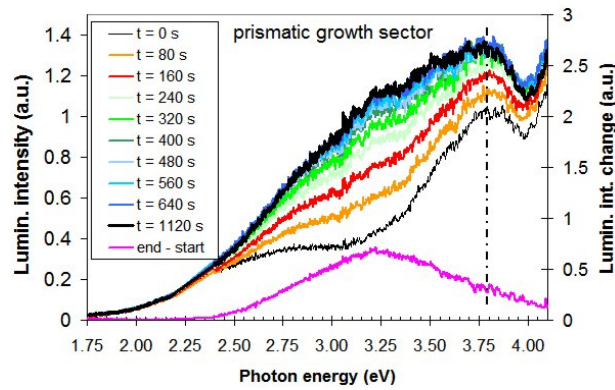


Figure 56 : Evolution des spectres de luminescence en fonction du temps d'irradiation à 266 nm (4.66 eV). La courbe rose en bas correspond à la soustraction du spectre $t = 0$ s au spectre $t = 1120$ s.

Un aspect particulièrement intéressant de cette évolution temporelle des spectres de luminescence est le fait que l'ordre chronologique entre une irradiation laser et un recuit thermique, tous deux effectués avant la mesure, influence les observations. Ceci est d'autant plus intéressant que des observations similaires ont été faites en endommagement laser. Des recherches sur ce point sont en cours dans le cadre d'un contrat d'étude entre l'Institut Fresnel et le CEA/Cesta.

5.2.3.2.d. *Corrélations luminescence - endommagement laser*

La corrélation entre les mesures d'endommagement laser et les mesures de luminescence a été étudiée sur deux cristaux de dimensions 10 cm x 10 cm x 1 cm du secteur pyramidal de deux boules différentes.

La Figure 57 montre une tomographie aux rayons X de l'un des échantillons et des spectres de luminescence du même cristal. On y distingue des zones avec des défauts qui se traduisent par des stries au cliché rayons X. A l'analyse en photoluminescence (pompée à 4.66 eV), on retrouve le contraste entre ces zones [93] : la luminescence est plus élevée dans les zones avec défauts comme on le voit sur le graphique de la Figure 57.

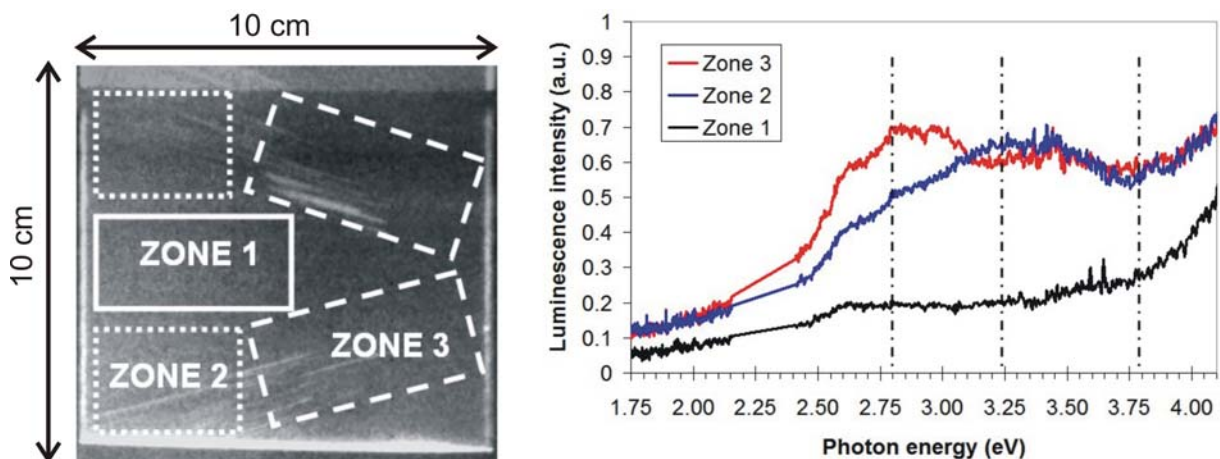


Figure 57 : Tomographie aux rayons X (à gauche) et spectres de luminescence pompée à 4.66 eV (à droite) dans les différentes zones identifiées sur la tomographie.

En effectuant des mesures d'endommagement laser de type 1-on-1 à 355 nm et localisées dans les zones 1 (peu de défauts) et 2 (beaucoup de défauts), on observe également un contraste de résistance au flux entre ces zones (Figure 58) : la zone avec plus de défauts est plus sensible à l'endommagement laser que l'autre. Nous observons donc une corrélation entre les mesures non destructives (rayons X, luminescence) et les mesures destructives.

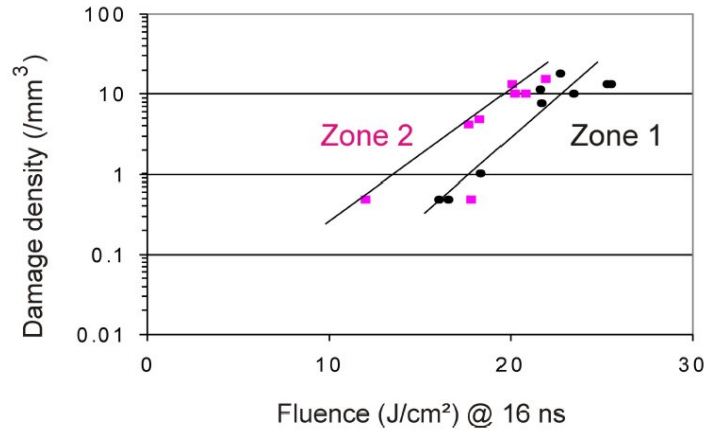


Figure 58 : Mesures d'endommagement laser de type 1-on-1 dans les zones 1 et 2 du cristal.

Cette corrélation est d'ailleurs confirmée par la comparaison du cristal présenté ci-dessus (avec stries) avec un autre cristal qui a montré une résistance aux flux laser particulièrement élevée. Ce cristal à haute tenue au flux montre aussi moins de signal de luminescence que la zone 2 du cristal présenté ci-dessus. Bien qu'il soit difficile de généraliser, nous observons une corrélation pour tous les cas étudiés. L'ensemble des résultats est plutôt encourageant et un diagnostic non destructif de l'endommagement laser des cristaux de KDP semble possible. Il faut cependant comparer des choses comparables, c'est-à-dire des cristaux avec les mêmes historiques et issus des mêmes secteurs de croissance.

5.2.3.2.e. *Excitation de la luminescence à 355 nm*

Nous avons montré dans les sections précédentes avec des spectres de luminescence pompée à 266 nm (4.66 eV) que cette longueur d'onde est bien adaptée pour l'analyse non destructive des cristaux de KDP, mais par contre, le KDP n'est pas utilisé fonctionnellement à cette longueur d'onde. Nous avons répété certaines des expériences avec un pompage à 355 nm (3.53 eV), qui est elle une longueur d'onde d'utilisation du KDP. Nous avons abouti aux mêmes conclusions, mais avec une moins bonne corrélation des mesures. La Figure 59 en montre un exemple avec la corrélation entre la présence de stries sur la tomographie rayons X et le signal de luminescence.

D'un point de vue pratique, les mesures à 355 nm présentent des difficultés supplémentaires, avec 1) le fait que le rendement en luminescence est inférieur à celui obtenu à 266 nm et 2) le fait que le spectre de fluorescence est superposé au spectre Raman. Pour cette raison, seule la bande à 2.8 eV est visible comme épaulement sur le spectre Raman.

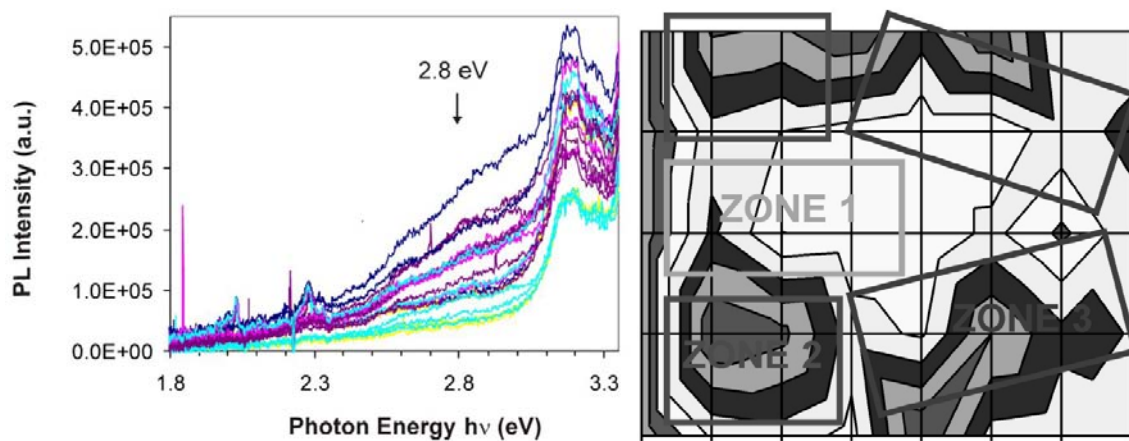


Figure 59 : A gauche, les spectres de luminescence pompée à 3.53 eV des différents sites repartis sur le cristal, et à droite la superposition de la cartographie de la luminescence à 2.8 eV avec le schéma des zones du cristal.

5.2.4. Collaborations

5.2.4.1. *Collaborations industrielles*

Comme je l'ai déjà mentionné, les travaux de recherche effectués dans notre groupe répondent à des problématiques industrielles concrètes auxquelles sont confrontées, d'une part les entreprises qui produisent des composants pour l'optique de puissance, et d'autre part les entreprises réalisant des projets qui impliquent de l'optique de puissance. Il est donc logique que nous collaborions avec ces 2 types de sociétés.

A citer sont du côté « synthèse de matériaux pour l'optique » :

- La Société CRISTAL LASER (Messein)
- La CILAS Marseille (Aubagne)

Et du côté « réalisations de projets en optique de puissance » :

- THALES LASER (Corbeville)

5.2.4.2. *Collaborations académiques*

Du côté académique, je suis responsable d'une collaboration avec le LZH (Laser Zentrum Hannover, Allemagne) avec qui nous travaillons sur des questions relatives à l'*endommagement multi-pulses* d'une part et la *génération de précurseurs d'endommagement* dans les couches minces sous irradiation UV d'autre part. Dans le cadre de cette collaboration j'ai monté un dossier pour le programme d'échange de l'EGIDE (maintenant Campus France). Ce projet PROCOPE, qui a été accordé pour 2012/13, nous permet de nous rencontrer deux fois par an avec nos partenaires afin d'effectuer des réunions de projets détaillés.

Les collaborations avec le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES, Toulouse) et les différents centres du Commissariat à l'Energie Atomique (« CEA CESTA » Le Barp et « CEA Le Ripault » Tours) sont à associer aux collaborations académiques dans le sens que les projets tournent autour d'études systématiques ce qui n'est pas le cas pour les collaborations industrielles.

6. PROJET SCIENTIFIQUE

J'ai co-encadré au sein de l'Institut Fresnel deux thèses, l'une portant sur la métrologie de l'endommagement laser dans les cristaux non linéaires, l'autre portant sur le développement de méthodes de caractérisation alternatives non destructives, également applicables aux cristaux non linéaires. Il est clair que la compréhension de l'interaction lumière - matière à haute intensité dans les cristaux non linéaires est l'un de mes axes de recherche majeurs qui reste d'actualité et que je vais poursuivre encore quelques années. Les études d'endommagement laser dans les cristaux non linéaires sont motivées économiquement d'une part par les projets de construction de grands lasers comme le *Laser Mégajoule*, le *National Ignition Facility*, *HiPER* et autres, et d'autre part, par les programmes spatiaux comme le *Living Planet Programme* d'ESA qui est en phase de préparation et le *Mars Science Laboratory* de NASA qui vient d'être lancé et dans lequel nous étions impliqués.

Plusieurs éléments me confortent dans l'idée que c'est une thématique de recherche porteuse dans laquelle, paradoxalement, peu de laboratoires sont impliqués au niveau international et où nous avons des compétences et des atouts à faire valoir :

- L'importance des cristaux non linéaires dans les systèmes laser ne cesse de croître.
- Le domaine est en constante évolution avec l'émergence de nouveaux cristaux, des améliorations dans les méthodes de fabrication des cristaux classiques, la possibilité de doper certains cristaux de conversion, la possibilité de créer des cristaux multi domaines (*periodically poled*) et les progrès en optique non linéaire dans des guides d'ondes planaires.
- La littérature sur l'endommagement laser dans les cristaux non linéaires est rare, et souvent les études ne sont pas systématiques. Cette situation résulte des difficultés inhérentes au domaine pour conduire un travail de qualité, parmi lesquelles on peut citer les coûts élevés des échantillons de cristaux, la complexité des phénomènes mis en jeu et la nécessité de développer des collaborations étroites entre partenaires industriels et académiques. Quelques articles seulement par exemple analysent l'influence de la polarisation et de la direction de propagation de la lumière sur le seuil d'endommagement laser, alors que nos études montrent que la polarisation est l'un des paramètres fondamentaux.
- La communauté de la cristallogénèse française se montre intéressée par la problématique de l'endommagement laser. Ceci s'est encore montré récemment avec l'organisation de sessions « défauts et endommagement » lors des deux dernières éditions des Journées Nationales des Cristaux pour l'Optique (JNCO) et par les encouragements que j'ai reçus pour organiser la journée thématique du réseau CNRS CMDO+ sur ce sujet.

Une première partie de mon projet de recherche portera donc sur les cristaux non linéaires, et sera discutée dans la section 6.1. J'y détaille ce qui me semble être les prochaines étapes logiques à aborder pour approfondir la compréhension des phénomènes physiques menant à l'endommagement laser, qui, à terme, permettra d'améliorer la résistance au flux des composants et la fiabilité des systèmes lasers associés.

Le travail de collecte de données fiables et complètes ainsi que différentes interprétations que nous avons proposées pour les cristaux non linéaires sont généralisables à d'autres types de matériaux, dont en particulier les couches minces optiques. Une seconde partie de mon projet de recherche, détaillée dans la section 6.2, portera sur l'importante question de comment discriminer, dans différents types de matériaux, entre précurseurs d'endommagement permanents et précurseurs d'endommagement induits par la lumière. La

thèse de Céline Gouldieff, que je co-encadre actuellement, s'inscrit dans cette thématique, puisque nous sommes en train d'approfondir dans ce cadre l'interprétation des mesures multi-pulses effectuées avec des lasers nanosecondes et le rôle de précurseurs d'endommagement induits par la lumière UV dans le cas de matériaux en couches minces.

Une dernière thématique à laquelle je m'intéresse et qui constitue la troisième partie de mon projet de recherche, détaillée en section 6.3, est celle de l'endommagement laser dans les matériaux micro et nano structurés. Les micro et nano structurations de matériaux optiques permettent de fabriquer des composants avec des propriétés totalement inaccessibles sans ces structurations. On peut par exemple citer les optiques diffractives et les fibres à cristaux photoniques. Ce dernier sujet pourra, à un plus long terme, compléter mes activités de recherche par de la fabrication de composants optiques innovants élaborés à partir d'étapes de structuration par des phénomènes d'interaction lumière-matières mis en évidence au travers des résultats des thématiques abordées précédemment (section 6.3.2).

6.1. Cristaux non linéaires

Des avancées dans ce domaine de recherche découleront nécessairement de projets collaboratifs réunissant des chercheurs de différentes disciplines et des industriels. Pour progresser dans la compréhension des phénomènes observés, il faut, en plus des compétences en endommagement laser, réunir des partenaires compétents en optique non linéaire et en physique du corps solide. Et, pour faire encore un pas de plus en améliorant des composants existants ou en en créant de nouveaux, des partenaires supplémentaires connaissant le marché des cristaux non linéaires et d'autres possédant des compétences et des équipements en cristallogénèse voir en polissage, sont nécessaires.

Dans la continuité des travaux résumés dans ce mémoire, il reste quelques points à approfondir :

- Notre travail sur KTP a abouti récemment au développement d'un modèle d'endommagement nanoseconde qui permet d'expliquer une large gamme d'observations (section 5.2.2.6).

Motivé par ce succès et intrigué par les similitudes existant entre les mesures effectuées sur KTP et sur LBO, je réfléchis actuellement à la possibilité de généraliser, ou d'adapter, le modèle proposé au cas du LBO. Ceci nécessitera probablement de compléter les mesures que nous avons déjà sur LBO par de nouvelles expériences d'irradiation multi longueur d'onde, expériences qui se sont montrées décisives pour le développement du modèle pour KTP.

Nous avons également commencé une collaboration avec le Prof. Alain Maillard du Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS, Metz) pour tester des cristaux de tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LTB) dans le cadre de la thèse de doctorat de Mourad Bourezzou. Nous pensons que ces cristaux vont se comporter de manière analogue à ceux de KTP, ce qui permettrait plus facilement de généraliser le mécanisme d'endommagement.

- Le modèle proposé pour KTP suppose (conforté par des remarques dans la littérature) que les phonons créés par l'émission Raman stimulée déstabilisent les centres colorés qui agissent comme précurseurs d'endommagement.

Il serait certainement intéressant d'explorer plus en détail le rôle des phonons, en particulier parce que l'on peut imaginer de stabiliser un cristal en lui fournissant des phonons qui réduisent la durée de vie des précurseurs d'endommagement. Si cette

technique originale fonctionne, elle peut permettre d'élever le seuil d'endommagement du KTP d'un facteur 5, ce qui intéresserait à coup sûr les industriels.

- Nous avons montré dans la thèse d'Alessandra Ciapponi dans les cristaux de KDP une relation entre le signal de photoluminescence, obtenu avec un laser pompe de 266 nm ou de 355 nm, et la diminution de la tenue au flux à 355 nm.

Il s'agirait maintenant de vérifier cette corrélation de manière systématique avec un échantillonnage de petites surfaces du matériau et de tenter une identification de l'origine de cette luminescence. Une telle identification demande un effort considérable au niveau de l'analyse du matériau. Par exemple, des mesures RPE sont typiquement nécessaires pour identifier des centres colorés. Une fois la nature des défauts connue, des travaux récents sur des fissures dans la silice ont montré que la durée de vie de la luminescence peut renseigner qualitativement sur la « dangerosité » des défauts dont elle émane, dans le sens que la durée de vie de la luminescence décroît si la densité volumique des défauts augmente.

Par ailleurs, le dialogue devra continuer avec les industriels du domaine, qui pourront comme par le passé, avoir d'autres problèmes concrets à nous soumettre (comme par exemple la contamination induite par laser).

La rédaction de projets et de demandes de financement sera dans tous les cas facilitée par une communication dynamique au sein du réseau CNRS CMDO+.

6.2. « Précurseurs induits » et « tests multi pulses »

Comme mentionné précédemment, nous sommes en train d'étudier, en collaboration avec le « Laser Zentrum Hannover » (LZH), deux thématiques pour lesquelles les tests d'endommagement réalisés avec KTP ont fait ressortir des interprétations qui devraient être étendues à d'autres matériaux (en particulier aux mixtures d'oxydes obtenues par *co-sputtering* que nous étudions dans l'UV).

Pour KTP, dans nos conditions de test, nous avons vu que ce sont les précurseurs induits par la lumière qui sont responsables du mécanisme d'endommagement laser. Pour les couches minces, il est établi que, à des longueurs d'ondes infrarouges et même souvent en UV, les propriétés d'endommagement dépendent de la méthode de fabrication des couches. Ce sont donc dans ce cas des précurseurs permanents qui sont responsables de l'endommagement laser. De manière générale pour un matériau quelconque, on peut avoir une influence simultanée des deux types de précurseurs.

Il est important de développer une méthode permettant de discriminer entre précurseurs induits par l'irradiation et précurseurs générés lors de la synthèse du matériau car les méthodologies visant l'amélioration de la résistance au flux du matériau en question sont très différentes pour les deux situations. Dans le cas de précurseurs induits par l'irradiation laser, il est nécessaire d'identifier leur nature, de comprendre leur mécanisme d'apparition afin d'imaginer un moyen d'inhiber leur génération. Dans le cas de précurseurs apparus pendant la fabrication du matériau, une optimisation de la fabrication du matériau améliorera sa résistance au rayonnement laser.

Les tests multi-pulses, correctement interprétés, devraient permettre de distinguer entre ces deux types de précurseurs. Pour extraire des résultats des tests multi-pulses des informations permettant de conclure quant à la modification du matériau sous irradiation, il faut au préalable éliminer, par un traitement judicieux des données, les effets uniquement dus à l'aspect statistique de la mesure. Des séries de tests en variant le taux de répétition des pulses et la taille du spot laser pourront compléter efficacement ces études.

Une interprétation correcte des tests multi-pulses, qui sont le type de tests qui s'apparentent le plus à l'utilisation en conditions réelles du composant, est primordiale pour déterminer si un matériau présente un véritable effet de fatigue, c'est à dire une « fragilisation » du matériau par une irradiation répétée avec des fluences en dessous de son seuil d'endommagement 1-on-1. L'on peut s'attendre à l'existence d'un véritable effet de fatigue dans deux situations :

- la première correspond au cas de la génération par la lumière de défauts (précurseurs) *stables* qui s'accumuleraient de pulse en pulse, ce qui constitue une hypothèse tout à fait crédible.
- la seconde correspond au cas de la présence de précurseurs permanents qui évolueraient mal sous irradiation laser, ce qui constitue une hypothèse beaucoup moins probable.

Il s'agit donc sur ce sujet d'effectuer un travail plutôt général dont les résultats puissent s'appliquer à tout test d'endommagement multi-pulses avec des lasers pulsés nanosecondes. Les résultats de ces travaux seront particulièrement importants pour les applications spatiales où la question de la durée de vie du composant s'avère cruciale.

6.3. « Matériaux micro et nanostructurés »

6.3.1. Composants diffractifs en relief

Dans le cadre de nos d'activités sur l'endommagement dans les matériaux micro structurés, nous avons monté un banc d'endommagement avec un laser infrarouge continu qui a été financé par des subventions FEDER et BQR. L'installation de ce banc a été motivée par le risque d'endommagement laser encouru lors de l'utilisation d'éléments optiques diffractifs pour la mise en forme d'un faisceau laser puissant, typiquement employés dans des procédés d'usinage ou de soudure laser.

Nous avons réalisé nos premiers tests d'endommagement d'éléments optiques diffractifs (en l'occurrence, des miroirs de phase traités pour avoir une haute réflectivité) avec, d'une part un laser pulsé nano seconde, et d'autre part, le laser continu. Le laser continu, même à puissance maximale, n'a pas endommagé ces miroirs, qui ont de ce fait été qualifiés pour des applications avec ce type de laser.

Les résultats des tests en régime pulsé nano seconde ont été confrontés à des simulations de l'intensité locale près de la surface du composant pour différentes topographies de celui-ci. Les tendances mises en évidence par ce travail semblent confirmer l'importance de la surintensification locale de l'intensité, mais il reste des incertitudes dans l'interprétation des données expérimentales. Une interprétation concluante requerrait des connaissances additionnelles sur l'influence de la structuration sur le substrat nu (sans couche) et sur la couche miroir. Une suite logique de ces activités serait alors la caractérisation d'un substrat nu structuré et d'un bord de couche miroir.

6.3.2. Composants diffractifs en volume

A plus longue échéance, j'aimerais travailler sur des optiques diffractives modernes, qui tirent leur fonctionnalité non plus d'une structuration en épaisseur d'un matériau homogène, mais d'une variation locale d'indice de réfraction induite dans le volume [Gerke and Piestun, Nature Photonics 4, p. 188 (2010)]. Ce type d'éléments diffractifs n'est donc pas soumis à des attaques chimiques dans le procédé de fabrication, qui peuvent être responsables de la

formation de défauts nuisant à la tenue au flux laser, mais peut présenter d'autres particularités susceptibles de se comporter comme des précurseurs d'endommagement laser. Au jour d'aujourd'hui, ce genre d'éléments diffractifs est fabriqué par usinage laser femto seconde et je m'imaginerais bien me lancer dans ce type d'activités avec l'objectif d'élargir le champ d'application de ces éléments prometteurs aux lasers de puissance. Notre équipe possède d'ailleurs déjà les installations nécessaires à ces expériences.

7. BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Couty, A. Spiegel, N. Vágó, B. I. Ugurtas, and P. Hoffmann, "*Laser-induced break-up of water jet waveguide*", Experiments In Fluids **36**, pp. 919-927 (2004).
- [2] T. Nilsson, C. Boillat, G. P. Mabillard, R. Housh, F. Wagner, and B. Richerzhagen, in *OnBoard Technology*, 2004), Vol. June 2004, pp. 42-45.
- [3] N. Vágó, A. Spiegel, P. Couty, F. R. Wagner, and B. Richerzhagen, "*New technique for high-speed microjet breakup analysis*", Experiments in Fluids **35**, pp. 303-309 (2003).
- [4] B. Richerzhagen, "Entwicklung und Konstruktion eines Systems zur Übertragung von Laserenergie für die Laserzahnbehandlung", Phd-thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), 1993.
- [5] P. Couty, F. Wagner, and P. Hoffmann, "*Laser coupling with a multimode water-jet waveguide*", Optical Engineering **44**, p. 068001 (2005).
- [6] B. E. A. Saleh and M. C. Teich, *Fiber Optics*, in "Fundamentals of Photonics" (Wiley-Interscience, New York, 1991), pp. 272-309.
- [7] A. Spiegel, N. Vágó, and F. R. Wagner, "*High efficiency Raman scattering in micrometer-sized water jets*", Optical Engineering **43**, pp. 450-454 (2004).
- [8] N. Karger, H. D. Ludemann, and M. G. Sceats, "*Pressure-Dependence of The OH-Stretch Raman-Spectra of Supercooled Water*", Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics **99**, pp. 1104-1109 (1995).
- [9] D. M. Carey and G. M. Korenowski, "*Measurement of the Raman spectrum of liquid water*", Journal of Chemical Physics **108**, pp. 2669-2675 (1998).
- [10] International Organization for Standardization, Norme ISO 11254-1 (2000).
- [11] L. Lamaignère, S. Bouillet, R. Courchinoux, T. Donval, M. Josse, J. C. Poncetta, and H. Bercegol, "*An accurate, repeatable, and well characterized measurement of laser damage density of optical materials*", Review of Scientific Instruments **78**, p. 103105 (2007).
- [12] C. W. Carr, M. D. Feit, M. C. Nostrand, and J. J. Adams, "*Techniques for qualitative and quantitative measurement of aspects of laser-induced damage important for laser beam propagation*", Measurement Science and Technology **17**, pp. 1958-1962 (2006).
- [13] International Organization for Standardization, Norme ISO 11254-2, p. 29 (2001).
- [14] J. Capoulade, L. Gallais, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "*Multiscale analysis of the laser-induced damage threshold in optical coatings*", Applied Optics **47**, pp. 5272-5280 (2008).
- [15] S. G. Demos, M. Staggs, and M. R. Kozlowski, "*Investigation of processes leading to damage growth in optical materials for large-aperture lasers*", Applied Optics **41**, pp. 3628-3633 (2002).
- [16] L. Lamafignere, M. Balas, R. Courchinoux, T. Donval, J. C. Poncetta, S. Reyne, B. Bertussi, and H. Bercegol, "*Parametric study of laser-induced surface damage density measurements: Toward reproducibility*", Journal of Applied Physics **107**, p. 023105 (2010).

- [17] L. Lamaignère, T. Donval, M. Loiseau, J. C. Poncetta, G. Raze, C. Meslin, B. Bertussi, and H. Bercegol, "*Accurate measurements of laser-induced bulk damage density*", Measurement Science & Technology **20**, p. 095701 (2009).
- [18] A. Hildenbrand, F. Wagner, H. Akhouayri, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "*Accurate metrology for laser damage measurements in nonlinear crystals*", Virtual Journal of Ultrafast Science (link to Optical Engineering paper [19]) (2008).
- [19] A. Hildenbrand, F. Wagner, H. Akhouayri, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "*Accurate metrology for laser damage measurements in nonlinear crystals*", Optical Engineering **47**, p. 083603 (2008).
- [20] A. E. Chmel, "*Fatigue laser-induced damage in transparent materials*", Materials Science And Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology **49**, pp. 175-190 (1997).
- [21] B. E. A. Saleh and M. C. Teich, *Beam Optics*, in "Fundamentals of Photonics" (Wiley-Interscience, New York, 1991), pp. 80-107.
- [22] M. Jain, J. K. Lotsberg, J. J. Stamnes, and O. Frette, "*Effects of aperture size on focusing of electromagnetic waves into a biaxial crystal*", Optics Communications **266**, pp. 438-447 (2006).
- [23] F. R. Wagner, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "*Multiple pulse nanosecond laser induced damage study in LiB3O5 crystals*", Optics Express **18**, pp. 26791-26798 (2010).
- [24] L. Gallais and J.-Y. Natoli, "*Optimized metrology for laser-damage measurement: application to multiparameter study*", Applied Optics **42**, pp. 960-971 (2003).
- [25] J. O. Porteus and S. C. Seitel, "*Absolute onset of optical surface damage using distributed defect ensembles*", Applied Optics **23**, pp. 3796-3805 (1984).
- [26] H. Krol, L. Gallais, C. Grèzes-Besset, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "*Investigation of nanoprecursors threshold distribution in laser-damage testing*", Optics Communications **256**, pp. 184-189 (2005).
- [27] S. Papernov and A. W. Schmid, "*Localized absorption effects during 351 nm, pulsed laser irradiation of dielectric multilayer thin films*", Journal of Applied Physics **82**, pp. 5422-5432 (1997).
- [28] J.-Y. Natoli, L. Gallais, H. Akhouayri, and C. Amra, "*Laser-induced damage of materials in bulk, thin-film and liquid forms*", Applied Optics **41**, pp. 3156-3166 (2002).
- [29] T. A. Laurence, J. D. Bude, S. Ly, N. Shen, and M. D. Feit, "*Extracting the distribution of laser damage precursors on fused silica surfaces for 351 nm, 3 ns laser pulses at high fluences (20-150 J/cm²)*", Optics Express **20**, pp. 11561-11573 (2012).
- [30] H. Bercegol, L. Lamaignère, V. Cavaro, and M. Loiseau, "Filamentation and surface damage in fused silica with single-mode and multi-mode pulses - art. no. 59911Z", in Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2005, Boulder CO, SPIE **5991**, pp. Z9911-Z9911 (2005).
- [31] G. Fibich and A. L. Gaeta, "*Critical power for self-focusing in bulk media and in hollow waveguides*", Optics Letters **25**, pp. 335-337 (2000).

- [32] H. Li, F. Zhou, X. Zhang, and W. Ji, "*Bound electronic Kerr effect and self-focusing induced damage in second-harmonic-generation crystals*", Optics Communications **144**, pp. 75-81 (1997).
- [33] R. DeSalvo, A. A. Said, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, and M. Sheik-Bahae, "*Infrared to Ultraviolet Measurements of Two-Photon Absorption and n_2 in Wide Bandgap Solids*", IEEE Journal of Quantum Electronics **32**, pp. 1324-1333 (1996).
- [34] C. A. Klein, "*Corrections for Self-Focusing in Laser-Damage Experiments*", Journal of the Optical Society of America B **10**, pp. 2416-2419 (1993).
- [35] A. A. Lagatsky, N. V. Kuleshov, and V. P. Mikhailov, "*Diode-pumped CW lasing of Yb:KYW and Yb:KGW*", Optics Communications **165**, pp. 71-75 (1999).
- [36] B. Boulanger, I. Rousseau, J. P. Feve, M. Maglione, B. Menaert, and G. Marnier, "*Optical studies of laser-induced gray-tracking in KTP*", IEEE Journal of Quantum Electronics **35**, pp. 281-286 (1999).
- [37] A. Hildenbrand, F. R. Wagner, H. Akhouayri, J.-Y. Natoli, M. Commandré, F. Théodore, and H. Albrecht, "*Laser induced damage investigation at 1064 nm in KTiOPO₄ crystals and its analogy with RbTiOPO₄*", Applied Optics **48**, pp. 4263-4269 (2009).
- [38] F. R. Wagner, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, M. Commandré, F. Théodore, and H. Albrecht, "*Laser induced damage threshold of RbTiOPO₄: evidence of polarization dependent anisotropy*", Optics Express **15**, pp. 13849-13857 (2007).
- [39] G. D. Stucky, M. L. F. Phillips, and T. E. Gier, "*The potassium titanyl phosphate structure field: a model for new nonlinear optical materials*", Chemistry of Materials **1**, p. 492 (1989).
- [40] D. N. Nikogosyan, "*Lithium Triborate (LBO) - A Review of Its Properties And Applications*", Applied Physics A-Materials Science & Processing **58**, pp. 181-190 (1994).
- [41] F. R. Wagner, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "*Nanosecond-laser-induced damage in potassium titanyl phosphate: pure 532 nm pumping and frequency conversion situations*", Applied Optics **50**, pp. 4509-4515 (2011).
- [42] S. F. Radaev, N. I. Sorokin, and V. I. Simonov, "*Atomic structure and onedimensional ion conductivity of lithium triborate LiB₃O₅*", Soviet Physics - Solid State **33**, pp. 2024–2025 (1991).
- [43] S. Furusawa, H. Hayasi, Y. Ishibashi, A. Miyamoto, and T. Sasaki, "*Ionic-Conductivity of Quasi-One-Dimensional Superionic Conductor KTiOPO₄ (KTP) Single-Crystal*", Journal of The Physical Society of Japan **62**, pp. 183-195 (1993).
- [44] C. V. Kannan, S. Ganesamoorthy, D. Rajesh, R. Jayavel, and H. Kimura, "*Anisotropic properties of self-flux grown LiB₃O₅ single crystals*", Solid State Communications **136**, pp. 215-219 (2005).
- [45] M. Tseitlin, E. Mojaev, and M. Roth, "*Growth of high resistivity RbTiOPO₄ crystals*", Journal of Crystal Growth **310**, pp. 1929-1933 (2008).
- [46] Y. Jiang, L. E. Halliburton, M. Roth, M. Tseitlin, and N. Angert, "*Hyperfine structure associated with the dominant radiation-induced trapped hole center in RbTiOPO₄ crystals*", Physica status solidi B - Basic solid state physics **242**, pp. 2489–2496 (2005).

- [47] W. Hong, M. M. Chirila, N. Y. Garces, L. E. Halliburton, D. Lupinski, and P. Villeval, *"Electron paramagnetic resonance and electron-nuclear double resonance study of trapped-hole centers in LiB₃O₅ crystals"*, Physical Review B **68**, p. 094111 (2003).
- [48] G. J. Edwards, M. P. Sripsick, L. E. Halliburton, and R. F. Belt, *"Identification of a Radiation-Induced Hole Center In KTiOPO₄"*, Physical Review B **48**, pp. 6884-6891 (1993).
- [49] F. R. Wagner, G. Duchateau, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, *"Model for nanosecond laser induced damage in potassium titanyl phosphate crystals"*, Applied Physics Letters **99**, p. 231111 (2011).
- [50] S. Wang, V. Pasiskevicius, and F. Laurell, *"Dynamics of green light-induced infrared absorption in KTiOPO₄ and periodically poled KTiOPO₄"*, Journal of Applied Physics **96**, pp. 2023-2028 (2004).
- [51] F. R. Wagner, A. Hildenbrand, L. Gallais, H. Akhouayri, M. Commandré, and J.-Y. Natoli, *"Statistical Interpretation of Multiple Pulse Laser Damage Measurements in Potassium Titanyl Phosphate and the Damage Initiation Mechanism"*, Optical Engineering **accepted for publication** (2012).
- [52] J.-Y. Natoli, B. Bertussi, and M. Commandré, *"Effect of multiple laser irradiations on silica at 1064 and 355 nm"*, Optics Letters **30**, pp. 1315-1317 (2005).
- [53] A. Dudelzak, P. P. Proulx, V. Denks, V. Murk, and V. Nagirnyi, *"Anisotropic fundamental absorption edge of KTiOPO₄ crystals"*, Journal of Applied Physics **87**, pp. 2110-2113 (2000).
- [54] R. H. French, J. W. Ling, F. S. Ohuchi, and C. T. Chen, *"Electronic-Structure of Beta-BaB₂O₄ And LiB₃O₅ Nonlinear Optical-Crystals"*, Physical Review B **44**, pp. 8496-8502 (1991).
- [55] O. N. Bosyi and O. M. Efimov, *"Relationships governing the cumulative effect and its mechanism in the absence of subthreshold ionisation of a glass matrix"*, Quantum Electronics **26**, pp. 718-723 (1996).
- [56] O. N. Bosyi and O. M. Efimov, *"Relationships governing the cumulative effect and its mechanism under conditions of multiphoton generation of colour centres"*, Quantum Electronics **26**, pp. 710-717 (1996).
- [57] M. Bass and H. H. Barrett, *"Laser-Induced Damage Probability at 1.06 μ m and 0.69 μ m"*, Applied Optics **12**, pp. 690-699 (1973).
- [58] M. Bass and H. H. Barrett, *"Avalanche Breakdown and the Probabilistic Nature of Laser-Induced Damage"*, IEEE Journal of Quantum Electronics **QE-8**, pp. 338-343 (1972).
- [59] V. Murk, V. Denks, A. Dudelzak, P. P. Proulx, and V. Vassiltsenko, *"Gray tracks in KTiOPO₄: Mechanism of creation and bleaching"*, Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials And Atoms **141**, pp. 472-476 (1998).
- [60] P. DeMange, R. A. Negres, A. M. Rubenchik, H. B. Radousky, M. D. Feit, and S. G. Demos, *"The energy coupling efficiency of multiwavelength laser pulses to damage initiating defects in deuterated KH₂PO₄ nonlinear crystals"*, Journal of Applied Physics **103**, pp. 083122 (2008).

- [61] A. Hildenbrand, F. R. Wagner, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "*Nanosecond laser induced damage in RbTiOPO₄: The missing influence of crystal quality*", Optics Express **17**, pp. 18263 - 18270 (2009).
- [62] P. P. Proulx, V. Denks, A. Dudelzak, V. Murk, and V. Nagirnyi, "*Intrinsic electron excitations of KTiOPO₄ crystals*", Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B **141**, pp. 477-480 (1998).
- [63] A. Kaiser, B. Rethfeld, M. Vicanek, and G. Simon, "*Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses*", Physical Review B **61**, pp. 11437-11450 (2000).
- [64] P. Agostini and G. Petite, "*Photoelectric Effect Under Strong Irradiation*", Contemporary Physics **29**, pp. 57-77 (1988).
- [65] V. Pasiskevicius, H. Karlsson, F. Laurell, R. Butkus, V. Smilgevicius, and A. Piskarskas, "*High-efficiency parametric oscillation and spectral control in the red spectral region with periodically poled KTiOPO₄*", Optics Letters **26**, pp. 710-712 (2001).
- [66] V. Pasiskevicius, A. Fragemann, F. Laurell, R. Butkus, V. Smilgevicius, and A. Piskarskas, "*Enhanced stimulated Raman scattering in optical parametric oscillators from periodically poled KTiOPO₄*", Applied Physics Letters **82**, pp. 325-327 (2003).
- [67] A. During, M. Commandré, C. Fossati, B. Bertussi, J.-Y. Natoli, J. L. Rullier, H. Bercegol, and P. Bouchut, "*Integrated photothermal microscope and laser damage test facility for in-situ investigation of nanodefekt induced damage*", Optics Express **11**, pp. 2497-2501 (2003).
- [68] L. Gallais and M. Commandré, "*Photothermal deflection in multilayer coatings: modeling and experiment*", Applied Optics **44**, pp. 5230-5238 (2005).
- [69] L. Gallais and M. Commandré, "*Simultaneous absorption, scattering, and luminescence mappings for the characterization of optical coatings and surfaces*", Applied Optics **45**, pp. 1416-1424 (2006).
- [70] A. During, C. Fossati, and M. Commandré, "*Multiwavelength imaging of defects in ultraviolet optical materials*", Applied Optics **41**, pp. 3118-3126 (2002).
- [71] M. Commandré and E. Pelletier, "*Measurements of Absorption Losses In TiO₂ Films By A Collinear Photothermal Deflection Technique*", Applied Optics **29**, pp. 4276-4283 (1990).
- [72] M. Commandré and P. Roche, "*Characterization of optical coatings by photothermal deflection*", Applied Optics **35**, pp. 5021-5034 (1996).
- [73] B. Bertussi, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "*High-resolution photothermal microscope: a sensitive tool for the detection of isolated absorbing defects in optical coatings*", Applied Optics **45**, pp. 1410-1415 (2006).
- [74] S. Berciaud, D. Lasne, G. A. Blab, L. Cognet, and B. Lounis, "*Photothermal heterodyne imaging of individual metallic nanoparticles: Theory versus experiment*", Physical Review B **73**, p. 045424 (2006).
- [75] S. Berciaud, L. Cognet, G. A. Blab, and B. Lounis, "*Photothermal heterodyne imaging of individual nonfluorescent nanoclusters and nanocrystals*", Physical Review Letters **93**, p. 257402 (2004).

- [76] S. Papernov, A. Tait, W. Bittle, A. W. Schmid, J. B. Oliver, and P. Kupinski, "Near-ultraviolet absorption and nanosecond-pulse-laser damage in HfO_2 monolayers studied by submicrometer-resolution photothermal heterodyne imaging and atomic force microscopy", *Journal of Applied Physics* **109**, pp. 113106 (2011).
- [77] A. J. Waldorf, J. A. Dobrowolski, B. T. Sullivan, and L. M. Plante, "Optical Coatings Deposited By Reactive Ion Plating", *Applied Optics* **32**, pp. 5583-5593 (1993).
- [78] J. Dijon, B. Rafin, C. Pelle, J. Hue, G. Ravel, and B. Andre, "One hundred Joule per square centimeter $1.06\ \mu\text{m}$ mirrors", in *Laser-Induced Damage In Optical Materials: 1999*, SPIE **3902**, pp. 158-168 (2000).
- [79] C. J. Stolz, M. Caputo, A. J. Griffin, and M. D. Thomas, "BDS Thin Film UV Antireflection Laser Damage Competition", in *Laser-Induced Damage In Optical Materials: 2010*, SPIE **7842**, p. 784206 (2010).
- [80] L. Gallais, J. Capoulade, J.-Y. Natoli, M. Commandré, M. Cathelinaud, C. Koc, and M. Lequime, "Laser damage resistance of hafnia thin films deposited by electron beam deposition, reactive low voltage ion plating, and dual ion beam sputtering", *Applied Optics* **47**, pp. C107-C113 (2008).
- [81] J. Aarik, H. Mändar, M. Kirm, and L. Pung, "Optical characterization of HfO_2 thin films grown by atomic layer deposition", *Thin Solid Films* **466**, pp. 41-47 (2004).
- [82] T. Ito, M. Maeda, K. Nakamura, H. Kato, and Y. Ohki, "Similarities in photoluminescence in hafnia and zirconia induced by ultraviolet photons", *Journal of Applied Physics* **97**, p. 054104 (2005).
- [83] A. A. Rastorguev, V. I. Belyi, T. P. Smirnova, L. V. Yakovkina, M. V. Zamoryanskaya, V. A. Gritsenko, and H. Wong, "Luminescence of intrinsic and extrinsic defects in hafnium oxide films", *Physical Review B* **76**, p. 235315 (2007).
- [84] M. Kirm, J. Aarik, M. Jurgens, and I. Sildos, "Thin films of HfO_2 and ZrO_2 as potential scintillators", *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A* **537**, pp. 251-255 (2005).
- [85] J. M. Khoshman and M. E. Kordesch, "Optical properties of $\alpha\text{-HfO}_2$ thin films", *Surface & Coatings Technology* **201**, pp. 3530-3535 (2006).
- [86] J. W. Park, D. K. Lee, D. Lim, H. Lee, and S. H. Choi, "Optical properties of thermally annealed hafnium oxide and their correlation with structural change", *Journal of Applied Physics* **104**, p. 033521 (2008).
- [87] A. Ciapponi, F. R. Wagner, S. Palmier, J.-Y. Natoli, and L. Gallais, "Study of luminescent defects in hafnia thin films made with different deposition techniques", *Journal of Luminescence* **129**, pp. 1786-1789 (2009).
- [88] P. J. Martin, R. P. Netterfield, T. J. Kinder, and V. Stambouli, "Insitu Stress Measurements of Ion-Assisted MgF_2 And SiO_x Thin-Films", *Applied Physics Letters* **58**, pp. 2497-2499 (1991).
- [89] K. Fujioka, S. Matsuo, T. Kanabe, H. Fujita, and M. Nakatsuka, "Optical properties of rapidly grown KDP crystal improved by thermal conditioning", *Journal of Crystal Growth* **181**, pp. 265-271 (1997).
- [90] R. A. Negres, N. P. Zaitseva, P. DeMange, and S. G. Demos, "Expedited laser damage profiling of $\text{KD}_x\text{H}_{2-x}\text{PO}_4$ with respect to crystal growth parameters", *Optics Letters* **31**, pp. 3110-3112 (2006).

- [91] R. A. Negres, P. DeMange, and S. G. Demos, "*Investigation of laser annealing parameters for optimal laser-damage performance in deuterated potassium dihydrogen phosphate*", *Optics Letters* **30**, pp. 2766-2768 (2005).
- [92] S. O. Kucheyev, C. Bostedt, T. van Buuren, T. M. Willey, T. A. Land, L. J. Terminello, T. E. Felter, A. V. Hamza, S. G. Demos, and A. J. Nelson, "*Electronic structure of $KD_{2x}H_{2(1-x)}PO_4$ studied by soft x-ray absorption and emission spectroscopies*", *Physical Review B* **70**, p. 245106 (2004).
- [93] A. Ciapponi, F. R. Wagner, J.-Y. Natoli, and B. Bertussi, "Photoluminescence and photothermal deflection measurements in KDP crystals for high power applications", in *SPIE Laser Damage*, Boulder, Colorado, SPIE **7504**, pp. 7504-7566 (2009).

ANNEXE 1 : LISTE DES ACRONYMES

<i>Sigle</i>	<i>Précisions</i>	<i>Classification</i>
AFM	Atomic force microscopy	Méthode d'analyse de surfaces
BBO (β -BaB ₂ O ₄)	Beta barium borate	Matériau optique non-linéaire
CVD	Chemical vapor deposition	Classe de méthodes de dépôt de couches minces
DIBS	Dual ion beam sputtering	Méthode de dépôt de couches minces
DKDP (KD ₂ PO ₄)	Potassium dideuterium phosphate	Matériau optique non-linéaire
EBD	Electron beam deposition	Méthode de dépôt de couches minces
EBD-Hf	EBD d'une cible en Hf métallique sous atmosphère oxydante	Méthode de dépôt de couches minces en HfO ₂
EPR (ESR), RPE (RSE)	Electron paramagnetic/spin resonance	Méthode d'analyse de matériaux
KDP (KH ₂ PO ₄)	Potassium dihydrogen phosphate	Matériau optique non-linéaire
KTP (KTiOPO ₄)	Potassium titanyl phosphate	Matériau optique non-linéaire
LBO (LiB ₃ O ₅)	Lithium borate	Matériau optique non-linéaire
MEB (SEM)	Scanning electron microscope	Microscope électronique à balayage
MET (TEM)	Transmission electron microscope	Microscope électronique à transmission
NA (ON)	Numerical aperture	Ouverture numérique
OPA	Optical parametrical amplifier	Amplificateur paramétrique optique
OPO	Optical parametrical oscillator	Oscillateur paramétrique optique
PVD	Physical vapor deposition	Classe de méthodes de dépôt de couches minces

<i>Sigle</i>	<i>Précisions</i>	<i>Classification</i>
RFID	Radio frequency identification	Identification par radio fréquence
RLVIP	Reactive Low Voltage Ion Plating (EBD avec compactage par ions)	Méthode de dépôt de couches minces
RTP (RbTiOPO ₄)	Rubidium titanyl phosphate	Matériau optique non-linéaire
SHG	Second harmonic generation	Génération de seconde harmonique
THG	Third harmonic generation	Génération de troisième harmonique
XPS (ESCA)	X-ray photoelectron spectroscopy	Méthode d'analyse de surfaces
ZAC (HAZ)	Zone affectée par la chaleur	Heat affected zone

ANNEXE 2 : SELECTION DE QUELQUES PUBLICATIONS

Vous trouverez dans les pages suivantes 5 publications qui sont représentatives de mes activités de recherche successives, dans l'ordre chronologique.

Le premier article concerne mon travail de thèse de doctorat :

1. F. Wagner and P. Hoffmann, "*Structure formation in excimer laser ablation of stretched poly(ethylene terephthalate) (PET): the influence of scanning ablation*", Applied Physics A **69**, pp. S841-S844 (1999).

Le deuxième la recherche sur le jet d'eau guidant la lumière :

2. N. Vágó, A. Spiegel, P. Couty, F. R. Wagner, and B. Richerzhagen, "*New technique for high-speed microjet breakup analysis*", Experiments in Fluids **35**, pp. 303-309 (2003).

Le troisième article choisi traite des travaux de photoluminescence en lien avec l'endommagement laser :

3. A. Ciapponi, F. R. Wagner, S. Palmier, J.-Y. Natoli, and L. Gallais, "*Study of luminescent defects in hafnia thin films made with different deposition techniques*", Journal of Luminescence **129**, pp. 1786-1789 (2009).

Le quatrième et le cinquième ont pour objet les travaux d'endommagement laser dans les cristaux non linéaires :

4. A. Hildenbrand, F. R. Wagner, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "*Nanosecond laser induced damage in RbTiOPO₄: The missing influence of crystal quality*", Optics Express **17**, pp. 18263 - 18270 (2009).
5. F. R. Wagner, G. Duchateau, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "*Model for nanosecond laser induced damage in potassium titanyl phosphate crystals*", Applied Physics Letters **99**, pp. 231111 (2011).

Structure formation in excimer laser ablation of stretched poly(ethylene terephthalate) (PET): the influence of scanning ablation

F. Wagner, P. Hoffmann*

Institute of Applied Optics, Swiss Federal Institute of Technology, Micro Engineering Department, CH-1015 Lausanne, Switzerland
 (Fax: +41-21/693-37-01, E-mail: Patrik.Hoffmann@epfl.ch)

Received: 21 July 1999/Accepted: 1 September 1999/Published online: 28 December 1999

Abstract. Multiple pulse laser ablation of stretched PET is performed with an ArF excimer laser (193 nm) in order to produce micro channels. The surface structure remaining after “scanning ablation”, in which the sample is moved during irradiation, is compared to the known results upon “static ablation”.

We observed that the debris contribution is enhanced upon scanning ablation, which has a major impact for the channels used in micro-fluidic applications. A more fundamental change of the channel floor structure, as seen by SEM, occurs at high fluences and short mask lengths. The channel floor structure originates from the structure on the irradiated ramp at the end of the channel. The “scanning structure” appears only if the irradiated end ramp forms an angle higher than $10.55(\pm 0.15)^\circ$ with the non-irradiated sample surface. The angle of light incidence is not responsible for the structure changes, in agreement with literature reports. Other possible mechanisms are briefly discussed.

PACS: 42-62; 81-65; 81-05

Excimer lasers are now established for a wide variety of applications. However, basic investigations are still necessary for a better understanding of the involved processes. In applications of excimer laser ablation, the substrates are often scanned under the beam in order to produce structures that are larger than the illuminated area. This, for example, is one of the easiest ways to produce micro-channels of highly variable geometry in plastic substrates for lab-on-a-chip applications. As Roberts and co-workers [1] have already observed, the wettability changes drastically when going from “static ablation” (without scanning during irradiation) to scanning ablation. Therefore it is important to study in detail the differences induced by “scanning ablation”.

This paper deals mainly with the differences in surface topography between static and scanning ablation of stretched

PET films. In summary, three types of structures can be distinguished. At fluences below the ablation threshold, LIPS (light-induced periodic structure) [2] can be observed. At fluences around the ablation threshold, dendrite-like structures develop if the irradiation is carried out in vacuum [3,4]. At fluences well above the ablation threshold, a nap or wall-type structure develops in stretched PET foils [5–7].

We are working in this last fluence range, where the structures observed after static irradiation [8] get more pronounced with increasing number of pulses and increasing fluence. This was investigated in detail by [9]. We will refer to this nap or wall-type structure as “static structure”.

1 Experimental

For all experiments, commercial stretched poly(ethylene terephthalate) (PET) films with a thickness of 100 μm were used (Melinex, type S, ICI, GB). The samples were usually exposed to 200 pulses of an ArF excimer laser at 193 nm (LPX 205, Lambda Physik, D) in air. The investigated fluences ranged from 75 to 1200 mJ/cm^2 , i.e. well above the measured ablation threshold of 36 mJ/cm^2 . The repetition rate of the pulses varied between 1 and 50 Hz. In the experimental setup, we used a beam homogenizer (Excitech, GB) in order to illuminate a rectangular mask that was imaged by an objective (Exitech, GB) with a 10-fold size reduction on the sample. For the channel production, the sample was mounted on a high precision stepper motor driven translation stage (Microcontrol, F). The minimum step size of the translation stage (0.1 μm) was well below the optical resolution ($\approx 3 \mu\text{m}$) of the setup. The structure of the ablated surfaces was investigated by field emission secondary electron microscopy (FESEM) (Philips XL 30 FE, D) at 1 kV acceleration voltage, without any conductive coating on the sample.

To produce channels longer than the maximally illuminated area, two ablation “modes” were studied:

1. The “static ablation” mode, where we used a rectangular mask of $0.4 \times 10 \text{ mm}^2$ to drill a hole of 40 μm in width

*Corresponding author.

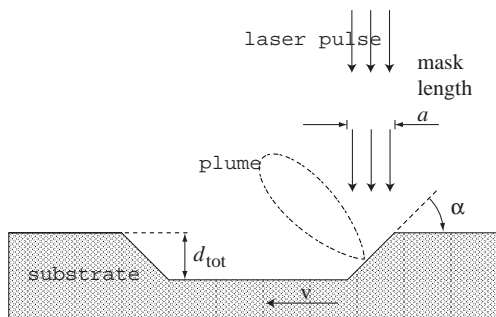


Fig. 1. Schematic presentation of channel preparation by scanning ablation. The sketch shows the channel in a cross-section along the channel direction. The left-hand side corresponds to the beginning of the channel and the right-hand side to its end

and 1000 μm in length. The sample was then moved by 1000 μm along the longer axis and the next hole was drilled in contact with the first one, and so on.

2. The “scanning mode”, where we also used a rectangular mask to illuminate an area of 40 μm times the effective mask length a (Fig. 1), but simultaneously moving the sample in the direction of a during the illumination.

In both modes, the channel depth $d_{\text{tot}} = n \times h(\Phi)$ (Fig. 1) depends on the number of pulses n (per surface area) and the ablation rate per pulse $h(\Phi)$ at fluence Φ . In scanning ablation n is given by $n = va/v$, where v is the pulse repetition rate of the laser, v the scanning velocity of the sample, and a the effective mask length. Usually we used $n = 200$, which results at 1200 mJ/cm^2 in channels having a transverse cross-section of about $40 \times 40 \mu\text{m}^2$.

2 Channel geometry and scanning ablation parameters

In scanning ablation with more than one pulse per mask length the irradiated area theoretically has the shape of a stairway. The step width s is given by $s = v/v$ and the step height is defined by the ablation rate per pulse $h(\Phi)$. If, as in our case, the step width s is below the optical resolution of the setup, the stairway simply becomes a ramp. Its angle α is given by $\tan(\alpha) = d_{\text{tot}}/a$. As the sample is moved further, a flat channel forms between the ramp at the beginning of the channel and the irradiated one at the end (Fig. 1).

3 Results

3.1 Debris contribution to the structure

The important difference in wettability of micro-channels produced by scanning and static ablation [1] is strongly influenced by the different amount of redeposited debris in the channel. In static ablation, each laser shot impinges on the same position as the previous one, removing the already redeposited debris. Debris can therefore accumulate close to the channel, but not inside.

In scanning ablation, however, every point of the channel floor is near the irradiated surface at some point. As a consequence, an accumulation of the debris also occurs in the channel. Additionally, when using high fluences and short

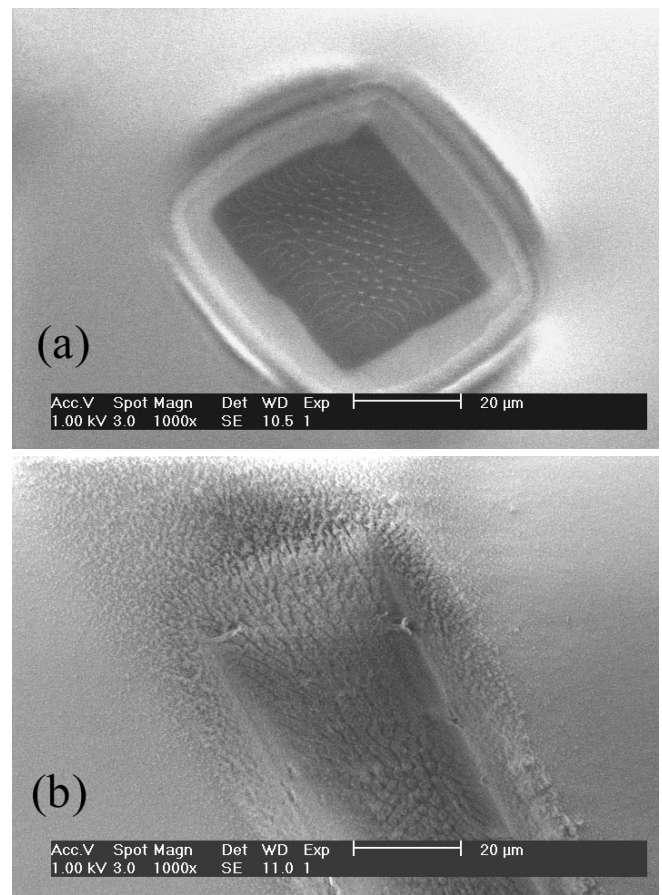


Fig. 2a,b. FESEM micrographs of **a** statically ablated structure and **b** the beginning of a channel produced by scanning ablation. A strong debris contribution due to “self-PLD” is visible in **b**. (Parameters: $\Phi = 600 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, $n = 200$, $a = 50 \mu\text{m}$, **b** $\alpha = 32^\circ$)

mask lengths, i.e. having large ramp angles α , a kind of “self-PLD” (PLD: pulsed laser deposition) occurs in the channel. In this case, the tilt of the irradiated surface with respect to the channel floor (Fig. 1) has the same effect as approaching the substrate (channel floor) and target (irradiated end ramp) in a PLD experiment: it increases the deposition rate of target material on the substrate (Fig. 2).

After scanning ablation, the surface chemistry of the channel floor is therefore determined by the hydrophilic debris and no longer by the hydrophobic polymer. Chemical analyses of the channel floor obtained by scanning ablation are under investigation and will be compared with the published results of extensive studies from static ablation [10]. As α increases the debris covers more and more the basic surface structure, which is described below.

3.2 The structure on the channel floor

In static ablation as well as in scanning ablation with long masks and low fluences, we observed the well-known structure on the channel floor [7, 9] (Fig. 3a). It is indicated by “O” in Table 1 and will be referred to as “static structure”. The formation of this structure can be attributed to the frozen stresses in the material, which are caused by the fabrication process [8]. As a result, the main orientation of the struc-

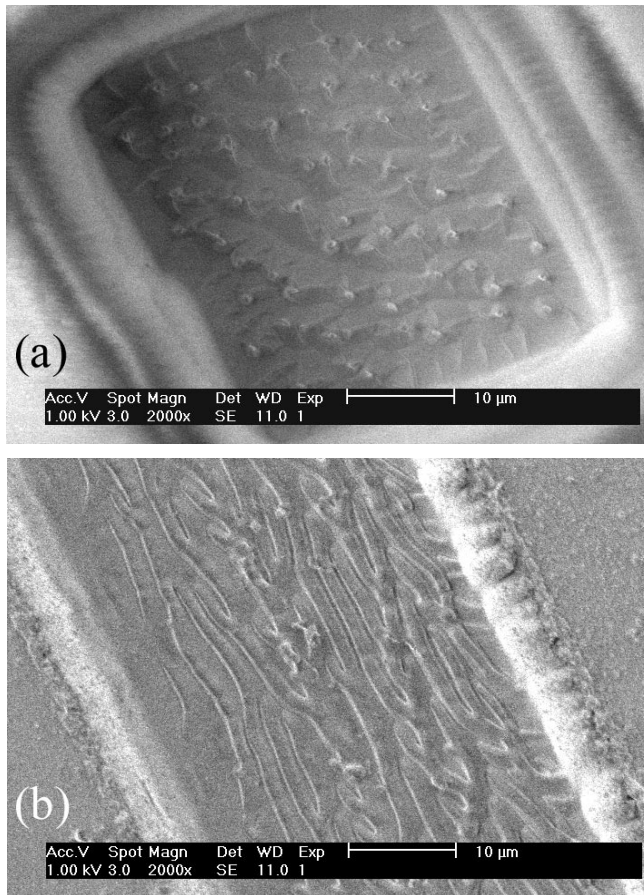


Fig. 3a,b. FESEM micrographs of the channel floor of two samples produced with the same fluence (150 mJ/cm^2) and the same number of pulses ($n = 200$). **a** static ablation results in the “static structure”. **b** Scanning ablation with $a = 50 \mu\text{m}$ results in the new “scanning structure”

Table 1. Parameter range where the “scanning structure” (X) and the “static structure” (O) were observed ($n = 200$ for all samples)

$\Phi \text{ (mJ/cm}^2\text{)}$	$a \text{ (}\mu\text{m)}$			
	50	100	200	1000
75	O	O	O	O
150	X	O	O	O
300	X	X	O	O
600	X	X	O	O
1200	X	X	X	O

ture is given in uniaxially stretched samples by the orientation of the stress and not by the direction of the channel. In biaxially stretched samples, a nap-type structure [8] (Fig. 3a) develops.

Only when carrying out scanning ablation with high fluences and/or short mask lengths did the new structure (Fig. 3b) show up. It is indicated by “X” in Table 1 and will be referred to as “scanning structure”. It is characterized by flow-like stripes having about the same period as the static structure ($2\text{--}3 \mu\text{m}$). The fact that the principal orientation of these stripes is given in all samples by the direction of the channel indicates that the frozen stresses do not play an important role in the scanning structure formation.

Varying the repetition rate ν in the range $1\text{--}50 \text{ Hz}$ for both static and scanning structures showed only a negligible influence on structure formation on our $100 \mu\text{m}$ thick samples. The scanning velocities applied in our experiments ($\nu < 250 \mu\text{m/s}$) are negligible compared with the velocities of the ejected particles at the applied fluences ($0.2\text{--}10 \text{ km/s}$ [11, 12]). Therefore the influence of the scanning velocity on structure change can be excluded. This was confirmed by an experiment in which the scanning structure was obtained without scanning the sample [13].

4 Discussion

The observed structure change on the channel floor originates from the processes occurring on the irradiated end ramp of the channel. The structure on the end ramp and the structure on the channel floor are always very similar. The only exception is that the ramps can become completely smooth, whereas we never observed a smooth channel floor [13]. By measuring the ramp angles α with a profilometer (Alpha-Step 200, Tencor Instruments) we found that all samples exhibiting the scanning structure on the channel floor had ramp angles higher than 10.7° . All samples showing the static structure had ramp angles lower than 10.4° . We can thus define a limiting ramp angle $\alpha_l = 10.55(\pm 0.15)^\circ$ where the structure change occurs.

Hopp et al. [9] investigated static ablation on inclined substrates. Comparing our results with their work, it is clear that the system can no longer be described only by the surface, the surrounding gas, and the light. As a matter of fact, they did not observe any significant changes of surface structure up to an angle of 60° between the normal to the irradiated area and the incident light. The only difference between static ablation on an inclined substrate and scanning ablation is that in scanning ablation the irradiated area is inclined, not only with respect to the incident light, but also with respect to the rest of the sample. Consequently, a theory which can possibly explain the structure change has to include the geometrical environment of the irradiated area.

However, up to now it is not clear how the geometrical environment could influence the structure formation. Shock wave influences originating from either the shock wave in the atmosphere or from the shock wave in the substrate itself, as well as a possible difference in surface tension occurring in the liquid layer should be considered. None of these hypotheses is proven yet. But it seems obvious that a lateral temperature gradient, eventually affecting the surface tension, which might be present on the ramp at $\nu = 50 \text{ Hz}$, is not important for the structure change because the structure also changed in the control experiment at low repetition rate ($\nu = 1 \text{ Hz}$).

5 Conclusion

We compared the structures produced by scanning ablation of stretched PET with the results of static ablation.

It was shown that the debris redeposition is much more important in scanning ablation than in static ablation, resulting in a radical change of wettability. Two main causes are identified: (1) no cleaning of the channel floor by subsequent laser pulses and (2) “self-PLD” process.

Another difference between static and scanning ablation is the presence of more than one structure in the case of scanning ablation. The structure which will be observed after scanning ablation depends on the ramp angle during the fabrication of the channel. A new surface structure named “scanning structure” appears if the ramp angle α exceeds 10.55° . There is no influence of the pulse repetition rate ν and scanning velocity v on the structure change from static to scanning structure.

When comparing the results of scanning ablation with the results of static ablation on inclined substrates we see that the geometrical arrangement of the sample near the ablated region seems to influence the structure formation. However, up to now it is not clear whether the ramp angle is really the determining parameter and how the environment can influence the structure formation.

References

1. M.A. Roberts, J.S. Rossier, P. Bercier et al.: *Anal. Chem.* **69**, 2035 (1997)
2. M. Csete, Z. Bor: *Appl. Surf. Sci.* **133**, 5 (1998)
3. J. Heitz, E. Arenholz, D. Bäuerle et al.: *Appl. Phys. A* **56**, 329 (1993)
4. J. Heitz, E. Arenholz, D. Bäuerle et al.: *Appl. Surf. Sci.* **81**, 103 (1994)
5. R. Srinivasan, V. Mayne-Banton: *Appl. Phys. Lett.* **41**, 576 (1982)
6. L. Wefers, D. Bosbach, W. Rammensee et al.: *Appl. Surf. Sci.* **69**, 418 (1992)
7. T. Bahners, W. Kesting, E. Schollmeyer: *Appl. Surf. Sci.* **69**, 12 (1993)
8. E. Arenholz, V. Svorcik, T. Kefer et al.: *Appl. Phys. A* **53**, 330 (1991)
9. B. Hopp, M. Csete, K. Révész et al.: *Appl. Surf. Sci.* **96-98**, 611 (1996)
10. S. Lazare, R. Srinivasan: *J. Phys. Chem.* **90**, 2124 (1986)
11. R. Kelly, A. Miotello, B. Braren et al.: *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2980 (1992)
12. P.E. Dyer, J. Sidhu: *J. Appl. Phys.* **64**, 4657 (1988)
13. F. Wagner, P. Hoffmann: *Appl. Surf. Sci.* (accepted)

New technique for high-speed microjet breakup analysis

N. Vágó, Á. Spiegel, P. Couty, F.R. Wagner, B. Richerzhagen

303

Abstract In this paper we introduce a new technique for visualizing the breakup of thin high-speed liquid jets. Focused light of a He–Ne laser is coupled into a water jet, which behaves as a cylindrical waveguide until the point where the amplitude of surface waves is large enough to scatter out the light from the jet. Observing the jet from a direction perpendicular to its axis, the light that appears indicates the location of breakup. Real-time examination and also statistical analysis of the jet disruption is possible with this method. A ray tracing method was developed to demonstrate the light scattering process.

1

Introduction

The stability of liquid jets has been the subject of active research for more than a century. It has been studied in detail because of its importance in several industrial and medical applications, for example combustion, fuel injection, spray generation, inkjet printing, water jet cutting, and surgery. A comprehensive study on the related theoretical investigations was recently made by Lin and Reitz (1998).

A liquid jet emanating from a round nozzle into a quiescent gaseous atmosphere tends to break up into droplets. The distance between the nozzle and the

appearance of discontinuity in the liquid column, i.e., the intact jet length, is called breakup length (L_b).

The breakup phenomena can be divided into regimes that reflect differences in the jet appearance as the operating conditions are changed. These regimes can be associated with different combinations of forces acting on the jet and leading to its breakup such as liquid inertia, surface tension, and aerodynamic forces. A common method to categorize the breakup regimes is to consider the breakup length as a function of the mean jet velocity, U_j . The function $L_b(U_j)$ gives the so-called breakup curve.

A typical configuration of the breakup curve obtained in experiments is presented in Fig. 1 (Yarin 1993).

After the dripping zone (section AB), at low jet velocities L_b increases linearly with U_j as predicted by Rayleigh's theory (section BC) (Rayleigh 1879). The process is governed by surface tension, which promotes the growth of axisymmetric long wavelength disturbances on the jet surface. This zone is called the Rayleigh breakup regime. In section CD the dynamic effect of the surrounding gas media already becomes non-negligible and the curve reaches a maximum at a critical velocity U_c . The location of the maximum depends on the ambient atmosphere, and also on the nozzle shape and size (Leroux et al. 1996). After the maximum, the curve decreases until point E (U' velocity): this region is called the first wind-induced regime (Lin and Reitz 1998). Here the breakup is dominated by the growth of long wavelength bending disturbances caused by the dynamic effect of the surrounding gas. For both Rayleigh and first wind-induced regimes, drops with sizes of same order of magnitude as the jet diameter separate from the end of the jet, and the surface waves show exponential growth. For greater jet velocity (EF section), the sign of the slope changes again. Here the wavelength of the surface perturbation becomes short compared to the jet diameter and, depending on the nozzle geometry, turbulence may have an important effect. The measurement of the breakup length becomes difficult because small droplets detach from the jet surface before the breakup point. For even higher velocities (after point F), spray generation begins right at the nozzle and there is no intact jet surface. This is the atomization zone. The experimental investigations carried out to understand the mechanism of jet disintegration are focused on the determination of growth rate of initial perturbations on the liquid surface, the moment of breakup, and the characteristics of the resulting droplets. There are two aspects of categorization for these experiments: (1) the

Received: 7 October 2002 / Accepted: 28 March 2003

Published online: 6 September 2003

© Springer-Verlag 2003

N. Vágó (✉), Á. Spiegel
Department of Atomic Physics,
Budapest University of Technology and Economics,
Budafoki út 8, 1111 Budapest, Hungary
E-mail: vago@synova.ch

P. Couty
Institute of Imaging and Applied Optics,
Swiss Federal Institute of Technology,
Lausanne, BM, 1015
Lausanne, Switzerland

Present address: N. Vágó, F.R. Wagner, B. Richerzhagen
Synova SA, Ch. Dent d'Oche,
1024 Ecublens, Switzerland

Two of the authors (N. Vágó, Á. Spiegel) would like to thank the Swiss Federal Commission for Scholarships for Foreign Students, the OMF 97–20MU-0068 and the FKFP 0154/1999 for the financial support; also Dr. Bartu Ugurtas and Dr. Imre Péczeli for the valuable help.

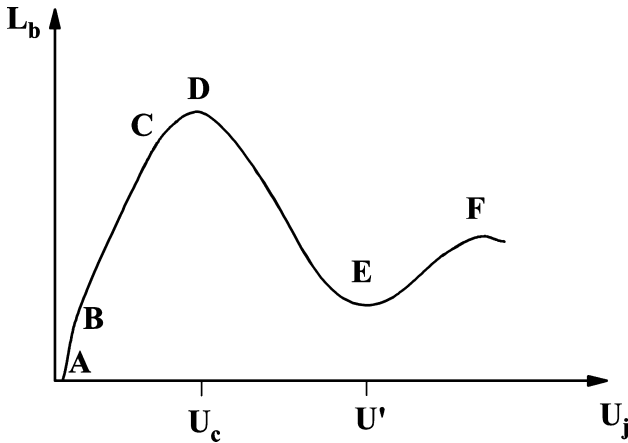


Fig. 1. Empirical breakup curve: jet breakup length L_b as a function of the mean jet velocity U_j

type of measurement technique, and (2) the type of initial perturbation.

1. One can distinguish measurements of both the local type and global type. Local type measurements are concerned with the temporal evolution of the interfacial displacement of the jet at a particular downstream position using a laser beam interacting with a small portion of the liquid jet (Taub 1976; Xing et al. 1996). For the global type measurements, the entire jet, or a significant part of it, is spatially analyzed (Goedde and Yuen 1970; Lafrance 1975). In this case a collimated beam of light illuminates the jet from behind creating a shadow image. The exposure time of the image must be short enough compared to the jet velocity to freeze the motion, i.e., the movement during this time must be smaller than the resolution of the image. Manual or automatic image analysis can be used to determine the variation of the jet diameter or the breakup length. Because of the large aspect ratio of the jet, using asymmetric magnification makes it easier to examine a larger portion of the jet (Collicott et al. 1994; Blaisot and Adeline 2000).
2. Depending on the characteristics of the initial perturbation, a jet can be controlled or non-controlled. Most experiments dealing with the measurement of the growth rate of the disturbance use controlled jet destabilization (Donnelly and Glaberson 1966; Collicott et al. 1994). When the perturbation is forced, the jet comes to a steady state as the developed disturbance maintains a constant phase relation with the imposed perturbation. As a consequence, the breakup length is well defined within the natural uncertainty of the breakup, which results in one detaching jet section. No statistical study is then needed in this case as the pulsation and the wavelength are driven by the perturbation device. These experiments have been used to validate the theoretical models of jet stability. The other case is that of the free falling jets, when there is no controlled perturbation. In the absence of control the destabilization process changes in space and in time. The phenomenon is called breakup fluctuation. This results in the fluctuation of the breakup length under

constant working conditions. The experiments report a variation of 5–25% (Grant and Middleman 1966; Sterling and Sleicher 1975). Most of the authors characterize the stability of free falling jets by the mean value of the breakup length. Detailed statistical analysis of the breakup length variations was made by Leroux et al. (1996), who created probability density functions from the measurement data. The results were fitted well by Gaussian distributions with a width of 15–30% of the breakup length, depending on the actual regime. Automated shadow imaging with edge detection was used. The maximum jet velocity used in the above-mentioned experiments was 30 m/s.

As the application field of high-speed microjets with velocities higher than 100 m/s and jet diameters smaller than 500 μm grows, the study of such jets is highly motivated, as well as finding new methods of their investigation. In practical use, such as water jet cutting or surgery, there is usually no controlled perturbation, though it can be essential to monitor the breakup length and its fluctuation. In this case the classical measurement procedure (the shadowgraphy) is difficult and expensive as ultra high-speed cameras or light sources are needed, and is also time consuming because of the treatment of numerous pictures. Hence, there is a lack of investigations relating to high-speed microjets.

We propose a versatile experimental method for measuring the breakup length of a wide variety of free falling jets. This method of the global type visualizes the breakup point indirectly exploiting the wave-guiding properties of liquid jets. Real time examination is possible as well as creating statistics of the breakup fluctuations. With high magnification shadow images the method was validated for a free falling cylindrical water jet with radius $a=40\text{ }\mu\text{m}$ and mean velocity $U_j=60\text{ m/s}$. Two-dimensional ray tracing was applied to demonstrate the principle of the method. The precision of the technique is discussed and an application for the jet used for the validation is given as an example. Also the breakup curve of a 19 μm radius jet was measured until the critical velocity.

2 The principle

The first observation of a water jet as a waveguide for light was reported by Colladon (1842). The phenomenon was used by Tyndall (1854) to demonstrate the effect of total internal reflection, and lately it has been exploited for an industrial application: the water jet guided laser material processing (Richerzhagen 2001).

The principle of the method is as follows. As a first step the light is coupled into the water jet by means of a focusing lens. The jet behaves as a step index cylindrical waveguide as long as the surface waves are small enough to fulfill the requirement of total internal reflection (TIR) at the water–air interface. Because of the refraction index difference ($n_{\text{water}}=1.33$, $n_{\text{air}}=1$) the numerical aperture of the jet is big (0.879), which corresponds to a high acceptance angle (61.5°) for the coupling. Hence a wide variety of light sources can be used independently of the jet diameter. For different liquids the only restriction for the light source is the low absorption at the given wavelength.

The second step is the determination of the breakup point by detection of the scattered light. Let us consider the propagation of the light in the jet during a short period of time while the jet moves infinitesimally. Where the surface wave amplitude exceeds a threshold level (depending on the numerical aperture of the coupling), the angle of incidence at the water–air interface reaches the critical angle of TIR. Then the light begins to scatter out of the jet nearly parallel to the surface. Meanwhile the angle between the jet axis and the guided rays increases because of the successive reflections on the wavy surface. This effect and the further growth of the waves lead to the scattering out of light at increasing angles with respect to the jet axis. Just before the disruption point the scattered rays leave the jet at 90° . Observing the jet from a perpendicular direction to its axis the light that appears indicates the position of the breakup. (More detailed analysis of the process will be given in Sect. 5 with the help of ray tracing.) This new measurement technique for breakup detection will be referred as “the light-guided method” in the following.

3 Experimental setup

The experimental setup was designed for performing breakup length measurements with the light-guided method (zone 1 in Fig. 2) and with shadowgraph imaging simultaneously (zone 2).

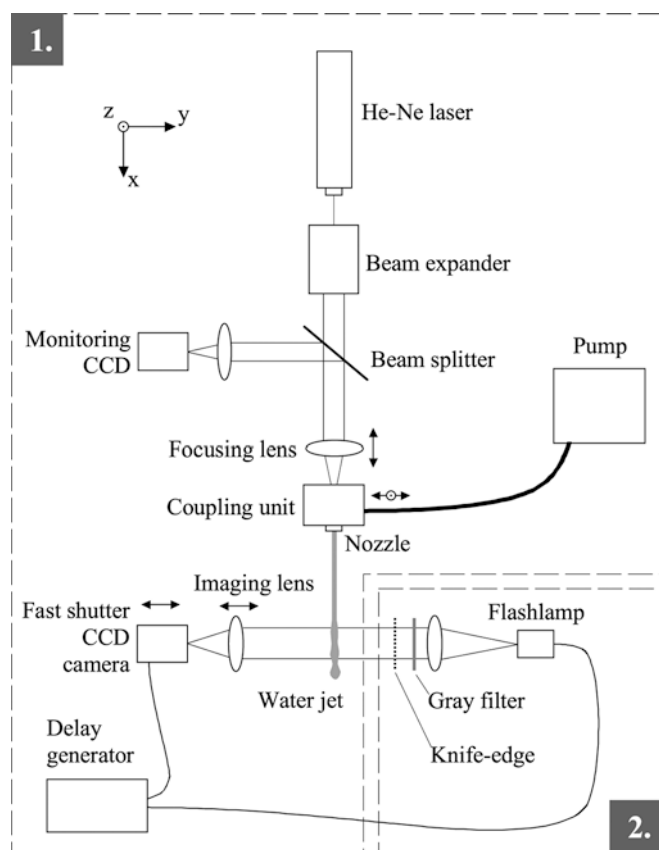


Fig. 2. Schematic of integrated setup. Zone 1: setup for the light-guided method; zone 2: backlighting arrangement for shadowgraphy

The continuous water flow was provided by a two-cylinder pump with an adjustable pressure range of 0–1000 bar connected to the coupling unit with a high-pressure tube allowing jet velocity of 0–420 m/s. The coupling unit (Fig. 3) consists of a quartz window, a chamber, and a nozzle holder where nozzles of different types and sizes can be mounted. The unit was designed to sustain pressures up to 1000 bar.

The expanded light of a 5 mW He–Ne laser was focused by a 46 mm focal length lens into the coupling unit through the window. The coupling was achieved by means of moving stages for the focusing lens (x direction), and the coupling unit (y and z direction). Checking of the alignment was possible with a monitoring CCD camera. Even in the case of small jet diameter the red light scattered out of the jet makes the breakup event visible to the naked eye.

The breakup length detection with the light-guided method and the shadowgraphy was performed by the same imaging system consisting of a black and white CCD video camera with fast electronic shutter ($1 \mu\text{s}$ minimum exposure time) and an 8 mm focal length objective. Both could be moved along the optical axis perpendicular to the jet, so that the magnification could be adjusted arbitrarily. Employing the light-guided method, the magnification setting must permit visibility of the entire unbroken jet. The shadowgraphy requires higher magnification for the proper identification of the breakup point. For image scaling, microscope etalons of different sizes were placed in the object plane of the camera at the jet location.

For the shadow imaging a $1 \mu\text{s}$ pulse duration flashlight provided parallel illumination by means of a condenser lens (see zone 2 in Fig. 2). The video camera and the flashlamp were driven by a delay generator. By adjusting the delay between the camera shutter and the flashlight a $0.1 \mu\text{s}$ exposure time was achievable. The intensity and distribution of the backlighting was controlled with a gray filter and an adjustable knife-edge.

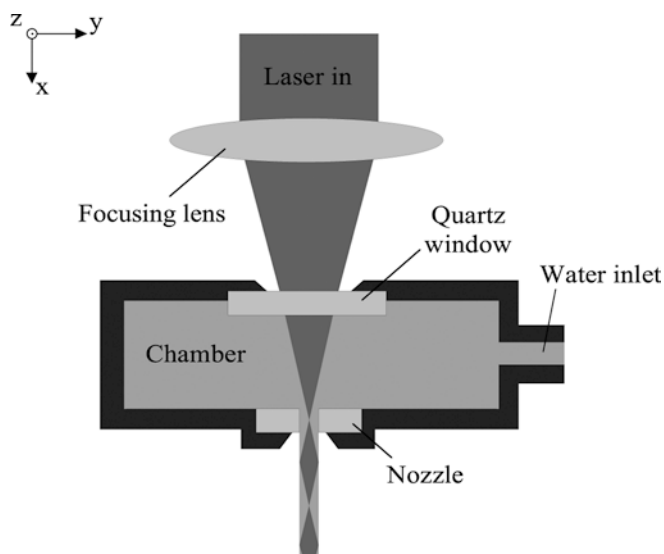


Fig. 3. Realization of the coupling

Validation of the method

For the validation, fast shadow images with a magnification of $\times 4$ were taken of the jet breakup event. A sharp-edged diamond nozzle, used originally for water jet cutting was applied. It generated a separated flow with a radius contraction of 80% yielding a jet of $40\text{ }\mu\text{m}$ in radius. The mean jet velocity was 60 m/s and the numerical aperture of the light coupling was 0.06 .

In order to eliminate the central white line of the jet caused by the backlighting, the knife-edge (see Fig. 2) was aligned at about the jet height. The gray filter was chosen to yield high contrast for the identification of the scattered-out light while keeping the jet contour visible. With this magnification only a small part of the jet is visible (2 mm). Because of the fluctuation a large number of images had to be taken to find the disruption point. One typical image of the breakup event is presented in Fig. 4a.

One can see the axisymmetric waves on the surface, which grow until the breakup. The breakup point is located 73.55 mm from the nozzle exit. There are two separated droplets shown in the image, the nonlinear effect of ligament formation between the drops is also visible. The length of one detaching jet section (droplet plus ligament) corresponds to the wavelength of the surface perturbation. The laser light leaving the jet in the direction corresponding to the numerical aperture of the imaging objective forms bright stripes in the image. Images made with the same setting without backlighting prove that the stripes are generated by the escaping laser light (see Fig. 4b). The intensity distribution of the laser light was acquired from Fig. 4b with image processing and is presented in Fig. 4c. The stripes are equally spaced (with $360\text{ }\mu\text{m}$, the jet perturbation wavelength) have the same length (approximately one fourth of the wavelength) and different intensities. The breakup point is located between

the two brightest stripes. The total uncertainty of the detection is twice the perturbation wavelength corresponding to the distance of the first and last stripe.

5

Ray tracing

In order to understand the light scattering process an adapted ray tracing method was developed. The program takes into account the intensity and direction of the rays in two dimensions assuming axial symmetry for the jet and the light coupling. For the interaction between the light and the water–air interface, Snell's law and the Fresnel formulas are used for unpolarized light (an average is made for the two polarization directions). For the water–air interface the jet contours in the shadow images are detected and approximated with polygons. The input ray distribution can be given arbitrarily as a series of point sources inside the jet. The propagation of the rays is calculated until the intensity of non-scattered rays reaches a minimum level (0.1% of the input intensity). The position of emission, the intensity, and angle of the rays leaving the boundary are recorded. Thus the angular distribution of the scattered rays along the jet can be obtained.

The ray tracing was applied to the example presented in Fig. 4a. The input rays represent homogeneous light distribution with an angle limit of $\pm 30^\circ$. The contour of the jet with some chosen rays is shown in Fig. 5a. The resulting angular distribution of the scattered rays for this case is shown in Fig. 5b.

With the help of the ray tracing, the path of the light can be followed. While the contour is flat, the rays are reflected at the same angle successively. When it becomes wavy, the rays are deviated with different angles depending on the slope of the surface segment they meet. The smallest deviation is at the swell and the neck of the wavelet (largest and smallest jet radius, respectively), and it increases until the mean jet radius where the wavelet has the largest slope. The slope of the wavelets increases successively with the growth of the surface perturbation amplitude as the wavelength remains constant, and thus the angle between the rays and the jet axis grows. This leads to the scattering-out of the light at increasing angles up to 90° and more (see Fig. 5b). The exponential growth of the waves ensures that scattering around 90° happens in the last wave segment right before the breakup.

The scattering of light from the separated droplets, which yields the observed two lower intensity peaks in Fig. 4c can also be explained. The rays escaping from the jet at small angles are coupled back into the next wave segment. After the breakup, the effect is the same with the separated droplets. One ray can leave and couple in the jet and droplets several times during its way. The ligaments guide the light also and allow coupling at larger angles. In this way the droplets repeat the light scattering process of the last wave segment of the unbroken jet, because of the similarity of their shape.

The effects of the different observation parameters, such as direction with respect to the jet and numerical aperture, can be concluded by analyzing the angular distribution of the scattered rays in Fig. 5b. Choosing to observe directions other than 90° (horizontal segments in

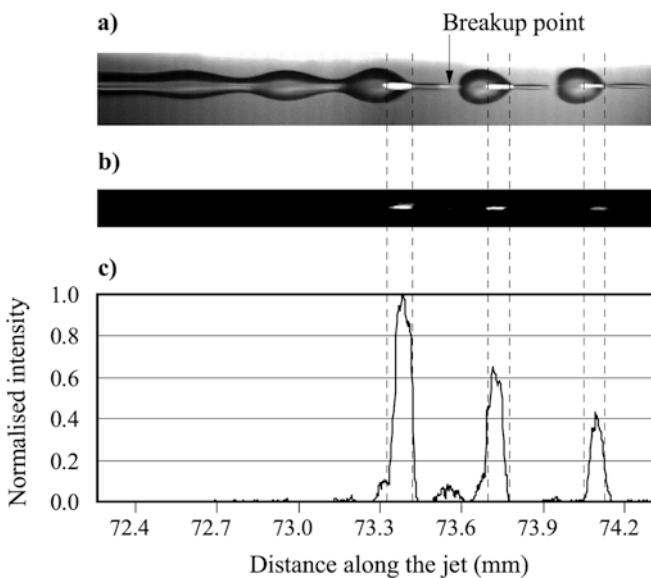


Fig. 4. a Shadow image of a $40\text{ }\mu\text{m}$ radius jet with mean velocity of 60 m/s , with the scattered-out laser light; b image of the scattered light without backlighting; c the intensity distribution of the scattered laser light from b

the graph) gives larger deviation from the breakup length. At a 90° observation direction, any numerical aperture up to 0.5 can be used for the observation, the error of the breakup length measurement does not increase significantly.

In order to compare the ray tracing and the experimental results, the intensity profile corresponding to the imaging setup (90° observation direction, 6° angular aperture) was calculated. The result is shown in Fig. 5c.

Comparing the intensity profiles in Figs. 4c and 5c one can see that the ray tracing reproduces the real distribution. The calculated positions and widths of the peaks correspond well to those of the measured values. The heights of the intensity peaks corresponding to the stripes are shifted because of the limited number of the input rays (60,000). For different input ray angles the result does not change. This and the similarity between the measurement

and calculation show the insensitivity to the initial coupling parameters (numerical aperture of the focusing, light distribution, and polarity), and the small changes of the surface caused by the approximation of the jet contour.

The validity and precision of the light-guided method were described above for axisymmetric breakup modes. The basis for the method is total internal reflection of the light at the smooth jet–air interface. Because of the exponential growth of the perturbation amplitude, the light scattering into angles close to 90° is limited to a region very close to the breakup point. As soon as small-scale surface roughness develops on the jet surface under the influence of the surrounding atmosphere, as can be observed after a certain jet velocity (U' in Fig. 1), the light is no longer guided until the breakup point and the light-guided method can no longer be applied. This is the case also when turbulence appears. For lower velocities than U' , even though non-axisymmetric modes appear, no such small-scale surface roughness or small detaching drops can be observed and the growth of the perturbations is still exponential. Thus, we expect that our method is valid in the Rayleigh and first wind-induced breakup regimes.

6

Application and results

The breakup length measurement was realized with the light-guided method as follows. Non-saturated images were taken of the light guiding jet with the video camera using different exposition times without ambient- and backlighting. The jet parameters were the same as used for the validation (Fig. 4), and the magnification was set to $\times 0.1$. The images were processed and the spatial intensity profile of the scattered-out light was determined along the total length of the jet. The resulting images and profiles for different exposure times are shown in Fig. 6.

The different exposure times give the statistics of the breakup length for the corresponding time intervals. With short exposure time the instantaneous position of the breakup is obtainable (Fig. 6a). With long exposure (Fig. 6c), the intensity values superpose and the intensity profile provides the time that the breakup point spent at a certain location. The result is the same as adding multiple short exposure images. Thus a single long exposure image yields a probability density function similar to that which Leroux et al. (1996) created by treatment of thousands of

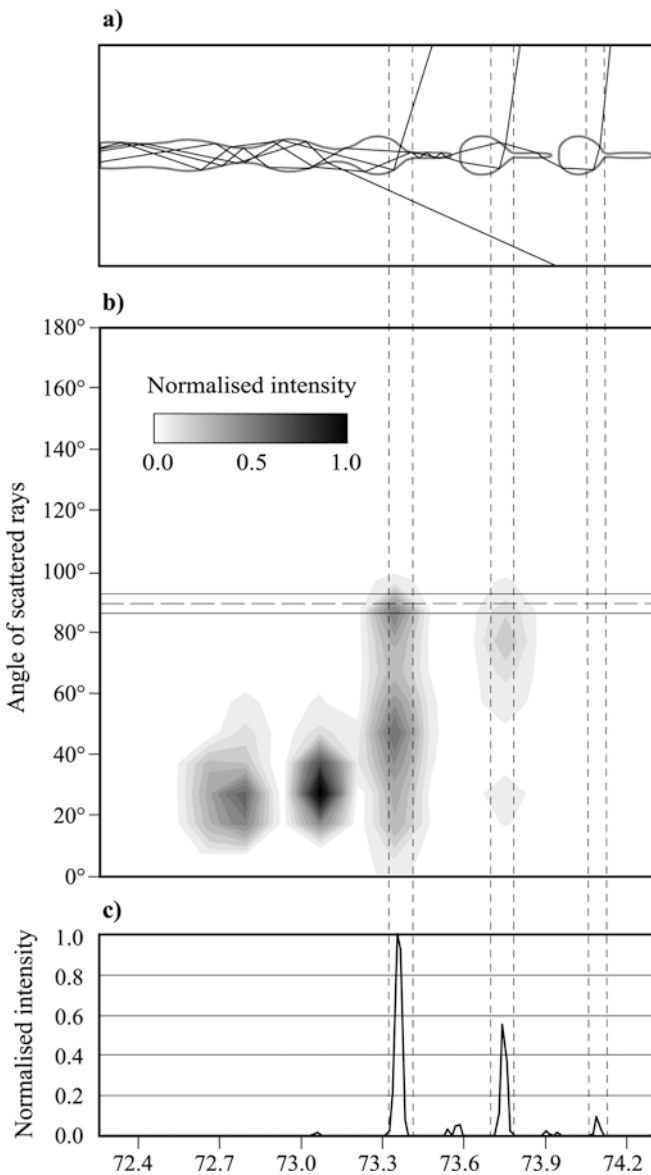


Fig. 5a–c. Ray tracing. **a** The input boundary and the path of some chosen rays; **b** the angular distribution of the scattered rays along the jet; **c** the intensity distribution of the laser light scattered out from the jet between 87° and 93°

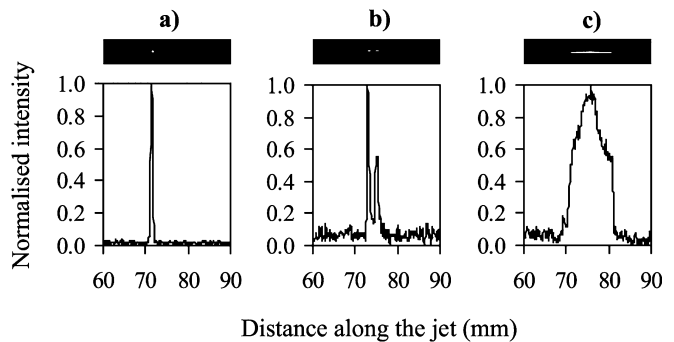


Fig. 6. Images of the jet and the corresponding intensity profiles with exposure times: **a** $1 \mu\text{s}$; **b** $100 \mu\text{s}$; **c** 10 ms . (The images and graphs show only the last portion of the jet)

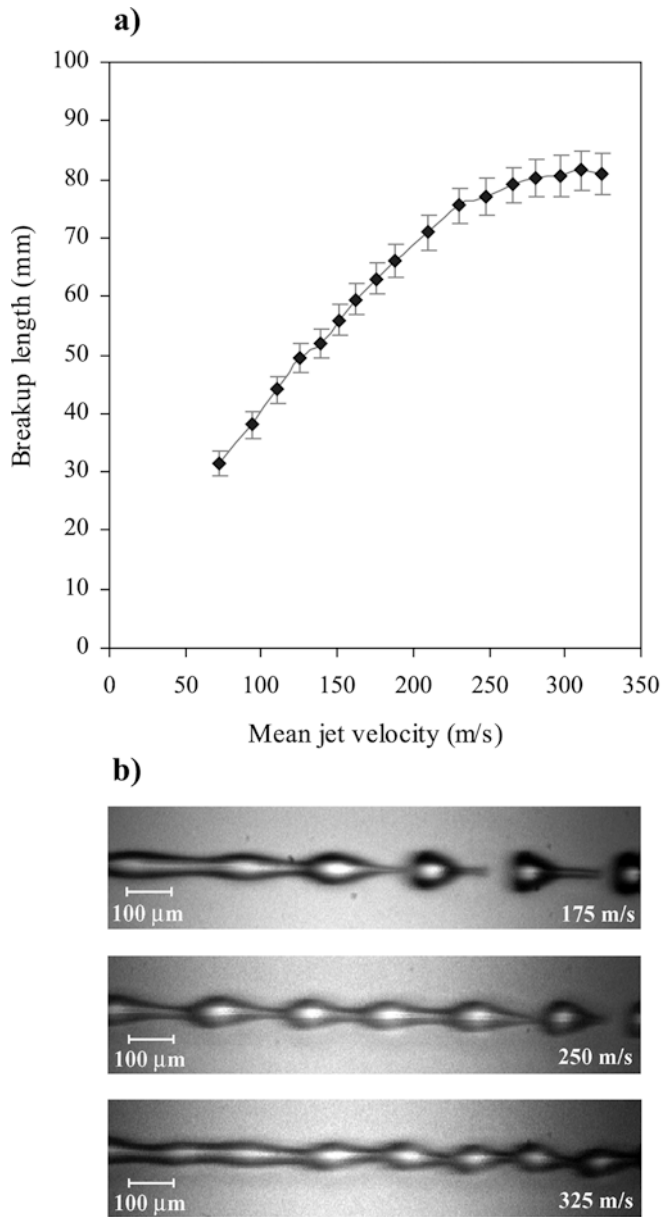


Fig. 7. a Breakup curve of a $19\text{ }\mu\text{m}$ radius water jet measured with the light-guided technique; b high magnification image of the jet at 175, 250, and 325 m/s jet velocities, without guided laser light

images. Figure 6c shows, that there is a fluctuation in the breakup length of 12.5%. By changing the exposition time the fine structure of the fluctuation is observable (Fig. 6b).

With the light-guided method one can trace the position of the breakup point with a time resolution depending on the speed of the imaging, and create fast statistical analysis of the breakup fluctuation as well. The advantage of the technique is its speed and versatility. For instantaneous measurement it does not reach the precision of high-speed shadowgraphy, but it can be exploited for parameter ranges, where shadowgraphy becomes difficult to use, i.e., small diameters, high jet velocities, and strong breakup fluctuation. For the identification of the breakup high magnification is not needed, which allows the observation of a larger field. In this case, the resolution will

be determined by the imaging system. For statistical analysis the resolution of the measurement does not need to be smaller than the perturbation wavelength. The uncertainty of the light-guided method can be improved by decreasing the sensitivity of the imaging or attenuating the intensity of the coupled laser light, consequently eliminating the low intensity peaks (see Fig. 4). Thus one can reach the precision of one detaching jet section.

To demonstrate the capabilities of the light-guided method the breakup curve of a $19\text{ }\mu\text{m}$ radius jet was measured until 325 m/s jet velocity. With a long time exposure the probability distribution of the breakup length fluctuation was determined for different jet velocities. The maximum of the distribution was taken as the breakup length and plotted as the function of jet velocity (see Fig. 7a). The width of the fluctuation was also indicated.

The measured values follow the shape of the empirical breakup curve (see Fig. 1). The breakup length grows linearly with the mean jet velocity until 200 m/s. Then the increase slows down and the curve reaches a maximum around 310 m/s: this is the critical velocity. The breakup length fluctuation shows an increasing tendency towards higher jet velocities. In Fig. 7b standard high magnification shadow images (without the guided light and knife-edge) show the jet shape close to the breakup for different velocities. The sharpness of the images is lower compared to Fig. 4a because of the high speed. The effect of the surrounding air can be examined for increasing jet velocities. At 175 m/s the breakup is axisymmetric, at 250 m/s smaller, at 325 m/s stronger asymmetry is visible. No turbulence is observable, and the perturbation wavelength decreases with higher jet velocities.

7

Concluding remarks

We have introduced an original technique for measuring the breakup length of free liquid jets: the light-guided method. The method was validated for axisymmetric breakup modes with simultaneous application of both shadowgraphy and the new technique. The high-magnification, high-speed shadow images show that the light leaving the jet perpendicular to its axis indicates the breakup point with a precision of twice the size of a detaching jet section, which can be further improved. Using the light-guided method with short exposure time we cannot attain a better resolution than with shadowgraphy. However, with long exposure time statistics of the breakup fluctuation is obtainable automatically, independently of the jet size and speed, without high magnification or fast image acquisition. A ray-tracing program demonstrated the principle, and predicted the applicability for non-axisymmetric modes in the first wind-induced breakup regime. The feasibility was shown for a high-speed water jet, where the shadow imaging reaches its limits. The presented results show the capability of the method: immediate analysis is possible on the extent and properties of the breakup fluctuations for high-speed microjets.

References

- Blaisot J-B, Adeline S (2000) Determination of the growth rate of instability of low velocity free falling jets. *Exp Fluids* 29:247–256

- Colladon D (1842) On the reflections of a ray of light inside a parabolic liquid stream. *CR Hebd Séanc Acad Sci Paris* 15:800–802
- Collicott SH, Zhang S, Schneider SP (1994) Quantitative liquid jet instability measurement system using asymmetric magnification and digital image processing. *Exp Fluids* 16:345–348
- Donnelly RJ, Glaberson W (1966) Experiments on the capillary instability of a liquid jet. *Proc R Soc Lond A* 290:547–556
- Goedde EF, Yuen MC (1970) Experiments on liquid jet instability. *J Fluid Mech* 40:495–511
- Grant RP, Middleman S (1966) Newtonian Jet Stability. *AIChE J* 12:669–678
- Lafrance P (1975) Nonlinear breakup of a laminar liquid jet. *Physics Fluids* 18:428–432
- Leroux S, Dumouchel C, Ledoux M (1996) The stability curve of Newtonian liquid jets. *Atom Sprays* 6:623–647
- Lin SP, Reitz RD (1998) Drop and spray formation from a liquid jet. *Annu Rev Fluid Mech* 30:85–105
- Rayleigh Lord (1879) On the capillary phenomena of jets. *Proc R Soc Lond* 29:71–97
- Richerzhagen B (2001) Chip singulation process with a water-jet guided laser. *Solid State Technol* 44: S25–S28
- Sterling AM, Sleicher CA (1975) The instability of capillary jets. *J Fluid Mech* 68:477–495
- Taub HH (1976) Investigation of nonlinear waves on liquid jets. *Physics Fluids* 19:1124–1129
- Tyndall J (1854) On some phenomena connected with the motion of liquids. *Proc Roy Inst Great Britain* 1:446–448
- Xing JH, Boguslawski A, Soucemarianadin P, Attané P (1996) Experimental investigation of capillary instability: results on jet stimulated by pressure modulations. *Exp Fluids* 20:302–313
- Yarin AL (1993) Hydrodynamic phenomena in liquid jets and films. In: *Free liquid jets and films: hydrodynamics and rheology*. Longman, London, Chap 1, pp 4–7



Study of luminescent defects in hafnia thin films made with different deposition techniques

Alessandra Ciapponi, Frank R. Wagner^{*}, Stéphanie Palmier, Jean-Yves Natoli, Laurent Gallais

Institut Fresnel, CNRS, Aix-Marseille Université, Ecole Centrale Marseille, Campus de Saint-Jérôme, 13013 Marseille, France

ARTICLE INFO

Available online 2 April 2009

PACS:

78.55._m

78.67.Bf

61.80.Ba

Keywords:

HfO₂

Thin film

Optical applications

Laser damage

Luminescence

Crystallinity

ABSTRACT

Hafnia thin films for high-power optical coatings have been characterized by photoluminescence pumped by 4.66 eV photons and photothermal deflection measurements. These data are compared to the statistical laser damage behavior in order to find correlations between destructive and non-destructive characterizations. Thin films have been produced at two thicknesses and using different thin-film deposition techniques typically employed for optical coating fabrication: EBD (HfO₂ target), EBD (Hf target), RLVIP and DIBS. The photoluminescence spectra show significant differences depending on the deposition techniques and thicknesses. EBD films show significant luminescence but the luminescence of ion-assisted films could not be distinguished from the uncoated substrate. All EBD coating spectra could be described by a linear combination of four bands. Further, XRD measurements show that the 255-nm-thick films had a relatively high crystallinity: EBD films contained the monoclinic phase and the ion-assisted films contained oriented nanocrystals of orthorhombic hafnia. The presence of orthorhombic phases indicates high compressive strain quenching the photoluminescence of these samples.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the domain of high-power photonics, laser-induced damage of optical components is an important limitation for the development of optical systems. Compact and powerful laser systems are limited in their specifications or their lifetime by laser-induced damage. Generally, laser-induced damage occurs on surfaces or optical multilayer coatings like mirrors and anti-reflection coatings [1]. The widely accepted model for the initiation of laser damage in the nanosecond regime considers the presence of nanometer-sized precursor defects in the tested materials. The main reason to think that laser-induced damage is precursor mediated is the fact that laser damage appears at electric field strengths that are at least a factor of ten too weak to generate avalanche ionization [2]. The probability of encounter between the high-power region of the laser beam and a damage precursor will determine the damage probability at a certain energy density or “fluence”.

Destructive techniques enable us to evaluate a material statistically by the measurement of the laser damage probability as a function of fluence. Besides the determination of the damage threshold, these techniques may also provide information on the number of different damage precursors in the material and their respective volume densities [3]. However, it is difficult to conclude

on the physical and chemical nature of the damage precursors based on destructive measurements only.

Non-destructive analyzing methods like highly sensitive photothermal deflection measurements (PTM) or photoluminescence (PL) would be highly appreciated if it was possible to find a correlation with destructive laser-damage data. We present a non-destructive investigation on hafnia monolayers as they are frequently used as high index material for the fabrication of optical multilayer's aiming high-power applications [4,5].

2. Samples and deposition techniques

Hafnia monolayers of two thicknesses have been deposited on synthetic-fused silica substrates. Substrates have been provided with a high-power polish and have been cleaned simultaneously by an optimized procedure. Four deposition techniques typical for optical coating fabrication have been employed: electron beam deposition using a metallic hafnium target in an oxygen partial pressure (EBD-Hf), electron beam deposition using a hafnia target in the same atmosphere (EBD-HfO₂), reactive low-voltage ion plating (RLVIP) and dual ion beam sputtering (DIBS). EBD with either target results in porous coatings with refractive indices lower than the bulk refractive index of HfO₂. RLVIP and DIBS are ion-assisted techniques that yield dense coatings with higher refractive index. More details on the deposition parameters can be found in an earlier paper [6].

^{*} Corresponding author. Tel.: +33 491 28 83 93; fax: +33 491 28 80 67.
E-mail address: frank.wagner@fresnel.fr (F.R. Wagner).

3. Destructive characterization

The thickness of the samples has been chosen to minimize the influence of the electrical field distribution during the destructive laser damage tests [7]. All samples were “2H” at the test wavelength. This corresponds to a physical thickness of approximately 255 nm for the layers intended for infrared usage ($\lambda = 1064$ nm) and approximately 85 nm for the layers intended for ultraviolet usage ($\lambda = 355$ nm). Thus the thick layers are about three times thicker as the thin layers.

Destructive laser damage tests have been realized using a standard 1-on-1 laser damage test [8]. Briefly, this means that the laser damage probability, P , at a given fluence, F , has been determined by irradiating, N , isolated sites with one laser pulse each. With k damaged sites, the damage probability for the tested fluence is $P(F) = k/N$. Distinct differences have been found in the laser damage probability curves $P(F)$ for the different samples, all representing the same optical function. The laser damage thresholds in the UV (355 nm, 12 ns pulse duration) are 18, 2.1, 2.8, 2.3 and 0.2 J/cm² for the uncoated substrate, the EBD-HfO₂ sample, the EBD-Hf sample, the RLVIP sample and the DIBS sample, respectively. A more detailed description of these results can be found in Ref. [6].

4. Non-destructive characterization

4.1. Averaged photothermal deflection measurements

Averaged photothermal measurements have been carried out at 351 nm wavelength in order to check for possible correlations between laser damage performance at 355 nm and the measured absorption. The used photothermal deflection measurement setup has been described in detail in Ref. [9]. Briefly, a continuous wave argon-ion laser at 351 nm wavelength is focused onto the sample. A He–Ne probe beam is focused close to the focus of the pump beam forming an angle of about 30° with the pump beam. The absorption of the pump beam in the sample causes periodic heating and cooling of the focal volume. The probe beam is deflected due to the reactive index change induced by the heating of the pumped volume (mirage effect). The probe beam deflection is sensed by a four-quadrant photodiode and the corresponding deflection signal is amplified using a lock-in amplifier [10].

The setup has been calibrated using a specially developed Ti-ion implanted silica samples with known absorption (measured by photo-spectrometry). For the detailed calibration procedure allowing us to perform absolute absorption measurements with PTM, please refer to Ref. [9]. The measured values for the imaginary part of the refractive index are 2.9×10^{-4} , 8.7×10^{-5} , 1.7×10^{-4} and 2.7×10^{-3} for the EBD-HfO₂ sample, the EBD-Hf sample, the RLVIP sample and the DIBS sample, respectively.

Comparison of laser damage thresholds at 355 nm wavelength and the extinction coefficients at 351 nm wavelength show a clear correlation between strong absorption and low damage threshold. This result indicates that the improved mechanical and thermal properties of the dense DIBS films are overbalanced by the more important energy deposition due to the higher absorption.

4.2. Thin-film homogeneity by PL and PTM

Spatially averaged absorption measurements only allow finding correlations with destructive damage data if the absorption level is rather high. For better-quality coatings a spatially resolved approach can provide more interesting data as has been shown in recent studies on model materials like silica with embedded gold nanoparticles [11]. Furthermore, we will show in this section that different kinds of defects may be identified using simultaneous mapping of photothermal deflection, wavelength-integrated luminescence and the scattering signal.

Fig. 1 shows an example for these simultaneous mappings that indicate the existence of different defect types in the optical thin films. Three different defects are labeled by D_1 , D_2 and D_3 .

Defect D_1 shows scattering and luminescence signal only and is most likely a kind of surface contamination by a luminescent particle. Defect D_2 shows scattering and absorption signal only and may thus be classified as surface contamination too, but the particle is of a different type as no luminescence is observed. Finally, defect D_3 is only visible in the luminescence map. As the luminescent defect is embedded in the thin film it is most likely to cause damage upon high-power irradiation.

A zoom on defect D_3 shows that there is, as expected, a weak absorption signal too (not shown). These mappings have been done with a relatively large pump beam (diameter 30 μ m), which limits the spatial resolution of the maps. Defect D_3 may thus better be regarded as an assembly of several non-resolved defects.

Theoretically, we may improve the spatial resolution of the measurement up to the diffraction limit; however, the geometry of our setup does not allow very short focal distances for the focusing objective of the pump beam. Nevertheless using a diameter of 3 μ m we are already able to separate smaller luminescent defects and thus approach the relevant laser damage precursors. Fig. 2 shows the high-resolution luminescence mapping.

We see that the average luminescence of the sample is generated by many small but strongly luminescent defects. For comparison, Fig. 3 shows a microscope image of a zone on the same sample as Fig. 2. The area included in the dashed ellipse has been irradiated with fluence close to the damage threshold. The precursor-mediated damage initiation is confirmed by the morphology of the damage and the density of damage precursors

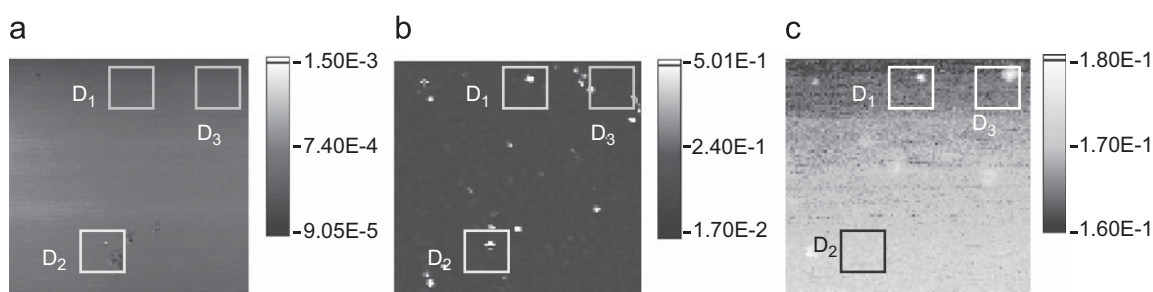


Fig. 1. Photothermal absorption (a), scattering (b) and luminescence (c) maps in arbitrary units acquired simultaneously on a 1.5 mm \times 1.5 mm zone of the sample (DIBS, thickness 85 nm). The 351 nm pump beam was focused to a diameter of 30 μ m.

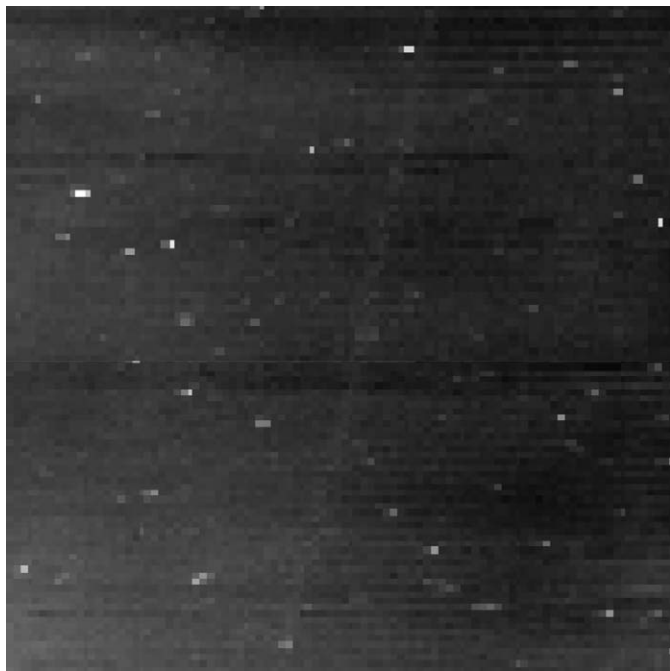


Fig. 2. High-resolution luminescence mapping of the RLVIP sample. Several small luminescent defects can be distinguished.

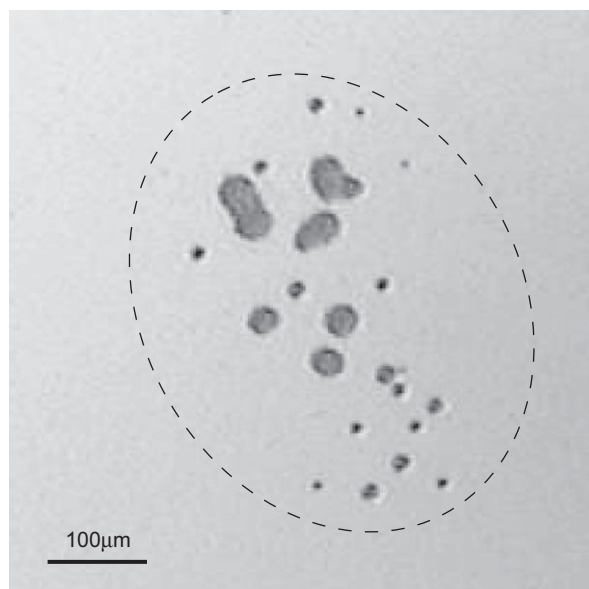


Fig. 3. Optical micrograph of laser-induced damage in a hafnia film deposited by RLVIP. The sample has been irradiated at fluence slightly above the damage threshold. The damage morphology shows the importance of defects for the damage initiation.

is of the same order of magnitude as the density of the luminescent defects in Fig. 2.

More efforts will be necessary in the future to further approach the detection of a single laser damage precursor by these methods, but it is clear that the luminescence signal contains unique information on the observed defects.

4.3. Photoluminescence spectra

Spectrally resolved photoluminescence measurements at room temperature have been performed on all samples. The pump

source is the forth harmonic of a Q-switched Nd:YAG laser at 266 nm (4.66 eV). The pulse duration (FWHM) of the pulses is 10 ns and the applied fluence was approximately 2 mJ/cm². Diffused pump light, as well as the remaining second harmonic of the pump laser at 532 nm, has been rejected by a notch filter. The acquisition of a spectrum accumulated 2000 laser pulses and the obtained spectra are thus time averaged. The presented spectra have been corrected for the instrument response (notch filter, collection optics, fiber, monochromator and detector) using a calibrated light source. The spectrometer is made up by a Czerny–Turner imaging monochromator ($f = 300$ mm, Acton SpectraPro 2300i) coupled to a bundle of optical fibers and an intensified CCD camera (Princeton Instruments PI-MAX system). Spatial averaging of the luminescence over the entire pumped area has been performed by placing the fiber bundle in the focal plane of the UV-grade fused silica lens used to collect the luminescence light.

Fig. 4 shows the obtained luminescence spectra for thin and thick samples deposited with different deposition techniques and, for reference, the signal obtained from an uncoated substrate. The data influenced by the presence of the 532 nm notch filter has been removed. The most striking feature of Fig. 4 is that the luminescence intensity depends less on the thickness of the sample than on the deposition technique. The EBD samples show relatively strong luminescence whereas the luminescence levels of the RLVIP and DIBS samples are similar to the luminescence of the uncoated substrate.

Searching for reports on luminescence of hafnia coatings in literature yields mainly four publications [12–15] all of them being motivated by microelectronics applications, where HfO₂ is a potential high-k oxide for transistor gates. In consequence, the investigated deposition techniques are mainly atomic layer deposition (ALD) [12,14] and chemical vapor deposition (CVD) [13,15]. However, pulsed laser deposition (PLD) has also been used [13]. All authors pumped the photoluminescence with photon energies of at least 5.8 eV as compared to our pump source at 4.66 eV. The lower pump photon energy in our study is most probably the reason why the exciton-related peak at 4.4 eV is

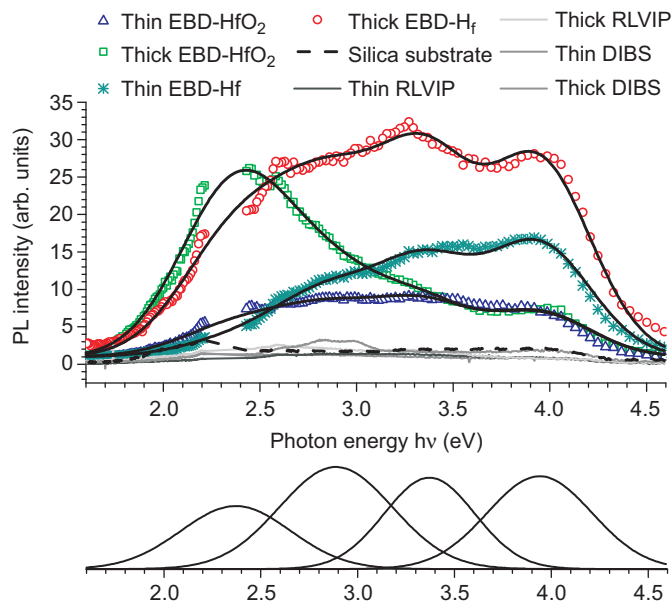


Fig. 4. Photoluminescence spectra of hafnia coatings and of an uncoated substrate (thick dashed line). The solid black lines are linear combinations of the Gaussian peaks shown under the experimental data. Peak positions and FWHM widths after fitting are: 2.4/0.65, 2.9/0.68, 3.4/0.55 and 3.95/0.63 eV from the left to the right.

missing in our spectra [12,14]. In this study, we only see defect-related luminescence that might be important for the understanding of laser-induced damage in these coatings.

In the following, we will concentrate on the spectra of EBD samples as in these cases the luminescence clearly comes from the hafnia coating. The EBD spectra show the presence of similar spectral components for both thicknesses and target types, the most evident being a component close to 4.0 eV. However, in contrast to the findings of Ito et al. [14], we see clear differences between the shapes of the luminescence spectra corresponding to different target types and different thicknesses. Compiling the literature reports and comparing them with our data we find four bands centered at about: 4.0, 3.4, 2.8 and 2.4 eV, respectively [12–15].

Simultaneous fitting of the EBD luminescence spectra with Gaussian peaks centered at these positions yield the solid black lines presented in Fig. 4.

For complementary information, we also performed X-ray diffraction measurements on all samples. The 255-nm-thick samples showed a partially crystalline structure for all tested deposition techniques. The XRD data have been acquired with a Philips Xpert MPD diffractometer (Xcelerator detector). The crystalline phase of both thick EBD samples was identical and could be identified as randomly oriented crystals of monoclinic HfO_2 [16]. The crystallinity of the ion-assisted samples however (RLVIP and DIBS), was oriented and orthorhombic [17]. In fact, the orthorhombic phases of HfO_2 are the high-pressure phases of this material [18,19] and their presence thus indicates high compressive strain in these layers. This confirms the conclusions derived from the mechanical properties of ion-assisted thin films. Then, during the luminescence measurements the high compressive strain quenches the photoluminescence of these hafnia layers.

The XRD measurements further show that only the thin films deposited by EBD-Hf are homogeneous. In all other thin samples, the X-ray diffraction peaks practically disappear indicating amorphous coatings for the 85-nm-thick samples. For the EBD-Hf samples the diffraction peaks scale with film thickness.

Due to the homogeneity of EBD-Hf thin films and the fact that we measured luminescence spectra for two samples of different thickness, we can isolate the volume contribution and the interface contribution to the luminescence spectra using a very simple model: as the thickness ratio between the thick and the thin samples equals three, the volume contribution will be three

times more important for the thick films compared to the thin ones. Neglecting reabsorption of the emitted luminescence, the same interface contribution adds to the volume contribution. We may express this by two linear equations that are valid for the luminescence signal at all wavelengths: $\text{thin} = \text{interface} + \text{volume}$ and $\text{thick} = \text{interface} + 3 \times \text{volume}$. Eliminating the interface contribution we may thus deduce the contribution of the film volume only: $\text{volume} = (\text{thick} - \text{thin})/2$. Fig. 5 compares the contribution of the film volume only to the luminescence spectrum of the thin sample.

We may conclude from Fig. 5 that the luminescence spectra contain an important interface contribution which is limited to the high-energy peaks of the spectra.

5. Summary and conclusion

We showed that luminescence studies add complementary information to absorption and scattering data. Absorption, scattering and luminescence maps recorded with high sensitivity and high spatial resolution allow to distinguish different types of defects on optical thin films. Films made by different deposition techniques can be distinguished by their luminescence spectra. XRD measurements show that ion-assisted deposition techniques create high compressive strain in thin films, which in turn quenches the luminescence. For one deposition technique (EBD-Hf), XRD data showed that the films are homogeneous and in consequence we could separate the contributions of the interface and the film volume on the luminescence signal.

In summary, photoluminescence has shown to be a useful tool for non-destructive characterization of hafnia thin films for optical applications in view of laser damage testing of these films. More detailed studies are however necessary in order to establish a strong link between luminescence data and the laser damage threshold for this material.

Acknowledgements

We want to thank Carine Perrin-Pellegrino of the IM2NP for the XRD measurements and the RCMO group of the Institut Fresnel Marseille for the sample preparation.

References

- [1] R.M. Wood, Laser-Induced Damage of Optical Materials, Institut of Physics Publishing, 2003.
- [2] A.M. Rubenchik, M.D. Feit, SPIE 4679 (2002) 79.
- [3] J.Y. Natoli, L. Gallais, H. Akhouayri, C. Amra, Appl. Opt. 41 (2002) 3156.
- [4] A.K. Burnham, M. Runkel, M.D. Feit, A.M. Rubenchik, R.L. Floyd, T.A. Land, W.J. Siekhaus, R.A. Hawley-Fedder, Appl. Opt. 42 (2003) 5483.
- [5] M. Alvisi, M. Di Giulio, S.G. Marrone, M.R. Perrone, M.L. Protopapa, A. Valentini, J. Vasanelli, Thin Solid Films 358 (2000) 250.
- [6] B. Pinot, H. Leplan, F. Houbre, E. Lavastre, J.C. Poncet, G. Chabassier, SPIE 4679 (2001) 235.
- [7] L. Gallais, J. Capoulade, J.Y. Natoli, M. Commandre, M. Cathelinaud, C. Koc, M. Lequime, Appl. Opt. 47 (2008) C107.
- [8] H. Krol, C. Amra, C. Grezes-Besset, M. Commandre, SPIE 6720 (2008) V7200.
- [9] International Organization for Standardization, ISO 11254-1 (2000).
- [10] L. Gallais, M. Commandre, Appl. Opt. 45 (2006) 1416.
- [11] M. Commandre, P. Roche, Appl. Opt. 35 (1996) 5021.
- [12] B. Bertussi, J.Y. Natoli, M. Commandre, J.L. Rullier, F. Bonneau, P. Combis, P. Bouchut, Opt. Commun. 254 (2005) 299.
- [13] J. Aarik, H. Mändar, M. Kirm, L. Pung, Thin Solid Films 466 (2004) 41.
- [14] T. Ito, M. Maeda, K. Nakamura, H. Kato, Y. Ohki, J. Appl. Phys. 97 (2005) 054104.
- [15] M. Kirm, J. Aarik, M. Jurgens, I. Sildos, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 537 (2005) 251.
- [16] A.A. Rastorguev, V.I. Belyi, T.P. Smirnova, L.V. Yakovkina, M.V. Zamoryanskaya, V.A. Gritsenko, H. Wong, Phys. Rev. B 76 (2007).
- [17] Joint Committee of Powder Diffraction Standards, Card 43-1017.
- [18] F.K. Inorganic Cryst. Structure Database, Collection Code 71354 (1999).
- [19] J.M. Leger, A. Atoui, P.E. Tomaszewski, A.S. Pereira, Phys. Rev. B 48 (1993) 93.

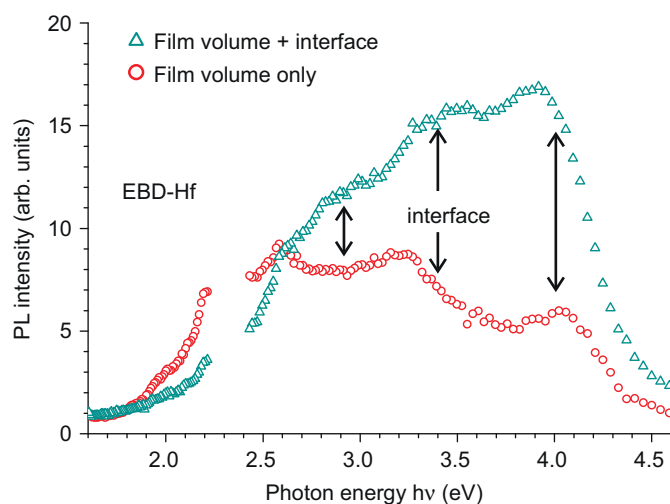


Fig. 5. Photoluminescence spectrum of the thin EBD-Hf sample (triangles) and the volume contribution of the hafnia thin film to the luminescence spectrum (circles).

Nanosecond laser induced damage in RbTiOPO₄: The missing influence of crystal quality

Anne Hildenbrand,¹ Frank R. Wagner,^{1,*} Jean-Yves Natoli,¹ and Mireille Commandré¹

¹Institut Fresnel, CNRS, Aix-Marseille Université, Ecole Centrale Marseille, Campus de Saint-Jérôme, 13013
Marseille, France

*frank.wagner@fresnel.fr

Abstract: Nanosecond laser induced damage in RbTiOPO₄ (RTP) an isomorphous material to the more widely known KTiOPO₄ (KTP) is studied in crystals with varying properties. The ionic conductivity along the z-axes of the tested crystals ranged from 1.5 10⁻⁹ S/cm to 1.1 10⁻¹² S/cm. Further, different growth sectors with different absorption in the range of hundreds of ppm/cm and differing zones in inhomogeneous crystals have been investigated. Despite these important differences in crystal quality, no significant difference could be observed in the laser damage resistance at 1064 nm. Thus growth induced defects only play a minor role in nanosecond laser induced damage in RTP. Transient, laser induced defects are discussed in analogy with KTP as possible laser damage precursors.

©2009 Optical Society of America

OCIS codes: (140.3330) Laser damage; (190.4400) Nonlinear optics, materials; (230.2090) Electro-optical devices.

References and links

1. M. Roth, M. Tseitlin, and N. Angert, "Oxide crystals for electro-optic Q-switching of lasers," *Glass Phys. Chem.* **31**(1), 86–95 (2005).
2. R. C. Eckardt, H. Masuda, Y. X. Fan, and R. L. Byer, "Absolute and Relative Nonlinear Optical Coefficients of KDP, KD*P, BaB₂O₄, LiIO₃, MgO-LiNbO₃, and KTP Measured by Phase-Matched 2nd-Harmonic Generation," *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 922–933 (1990).
3. M. Tseitlin, E. Mojaev, and M. Roth, "Growth of high resistivity RbTiOPO₄ crystals," *J. Cryst. Growth* **310**(7-9), 1929–1933 (2008).
4. S. Wang, V. Pasiskevicius, and F. Laurell, "Dynamics of green light-induced infrared absorption in KTiOPO₄ and periodically poled KTiOPO₄," *J. Appl. Phys.* **96**(4), 2023–2028 (2004).
5. B. Jacobsson, V. Pasiskevicius, F. Laurell, E. Rotari, V. Smirnov, and L. Glebov, "Tunable narrowband optical parametric oscillator using a transversely chirped Bragg grating," *Opt. Lett.* **34**(4), 449–451 (2009).
6. J. Chen, A. J. Pearlman, A. Ling, J. Y. Fan, and A. L. Migdall, "A versatile waveguide source of photon pairs for chip-scale quantum information processing," *Opt. Express* **17**(8), 6727–6740 (2009).
7. M. Munowitz, R. H. Jarman, and J. F. Harrison, "Theoretical Study of the Nonlinear-Optical Properties of KTiOPO₄ - Effects Of Ti-O-Ti Bond Angles and Oxygen Electronegativity," *Chem. Mater.* **5**, 1257–1267 (1993).
8. V. Murk, V. Denks, A. Dudelzak, P. P. Proulx, and V. Vassiltsenko, "Gray tracks in KTiOPO₄: Mechanism of creation and bleaching," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **141**(1-4), 472–476 (1998).
9. Y. Jiang, L. E. Halliburton, M. Roth, M. Tseitlin, and N. Angert, "EPR and ENDOR study of an oxygen-vacancy-associated Ti³⁺ center in RbTiOPO₄ crystals," *Physica B* **400**(1-2), 190–197 (2007).
10. A. Hildenbrand, F. R. Wagner, H. Akhouayri, J. Y. Natoli, M. Commandré, F. Théodore, and H. Albrecht, "Laser-induced damage investigation at 1064 nm in KTiOPO₄ crystals and its analogy with RbTiOPO₄," *Appl. Opt.* **48**(21), 4263–4269 (2009).
11. F. Wagner, A. Hildenbrand, J. Y. Natoli, M. Commandré, F. Theodore, and H. Albrecht, "Laser damage investigation in KTiOPO₄ (KTP) and RbTiOPO₄ (RTP) crystals: Threshold anisotropy and the influence of SHG," *Proc. SPIE* **6720**, 672015 (2007).
12. S. Favre, T. C. Sidler, and R. P. Salathe, "High-power long-pulse second harmonic generation and optical damage with free-running Nd:YAG laser," *IEEE J. Quantum Electron.* **39**(6), 733–740 (2003).
13. H. Yoshida, H. Fujita, M. Nakatsuka, M. Yoshimura, T. Sasaki, T. Kamimura, and K. Yoshida, "Dependences of laser-induced bulk damage threshold and crack patterns in several nonlinear crystals on irradiation direction," *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 766–769 (2006).
14. F. R. Wagner, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, M. Commandré, F. Theodore, and H. Albrecht, "Laser damage resistance of RbTiOPO₄: evidence of polarization dependent anisotropy," *Opt. Express* **15**, 13849–13857 (2007).

15. S. Verma, and P. J. Shlichta, "Imaging techniques for mapping solution parameters, growth rate, and surface features during the growth of crystals from solution," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **54**(1-2), 1–120 (2008).
16. G. S. Settles, "Shadowgraph Techniques," in *Schlieren and Shadowgraph Techniques: Visualizing Phenomena in Transparent Media* (Springer, 2001), p. 143.
17. A. Alexandrovski, G. Foulon, L. E. Myers, R. K. Route, and M. M. Fejer, "UV and visible absorption in LiTaO_3 ," *Proc. SPIE* **3610**, 44–51 (1999).
18. M. Roth, N. Angert, M. Tseitlin, and A. Alexandrovski, "On the optical quality of KTP crystals for nonlinear optical and electro-optic applications," *Opt. Mater.* **16**(1-2), 131–136 (2001).
19. A. Hildenbrand, F. R. Wagner, H. Akhouayri, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "Accurate metrology for laser damage measurements in nonlinear crystals," *Opt. Eng.* **47**(8), 083603 (2008).
20. L. Gallais, and J. Y. Natoli, "Optimized metrology for laser-damage measurement: application to multiparameter study," *Appl. Opt.* **42**(6), 960–971 (2003).
21. International Organization of, Standardization, "Determination of laser-damage threshold of optical surfaces Part 2: S-on-1 test," (**ISO 11254-2**, 2001), p. 29.
22. L. Lemaître, S. Bouillet, R. Courchinoux, T. Donval, M. Josse, J. C. Poncetta, and H. Bercegol, "An accurate, repeatable, and well characterized measurement of laser damage density of optical materials," *Rev. Sci. Instrum.* **78**(10), 103105 (2007).
23. J. Y. Natoli, B. Bertussi, and M. Commandré, "Effect of multiple laser irradiations on silica at 1064 and 355 nm," *Opt. Lett.* **30**(11), 1315–1317 (2005).
24. H. Krol, L. Gallais, C. Grèzes-Basset, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, "Investigation of nanoprecursors threshold distribution in laser-damage testing," *Opt. Commun.* **256**(1-3), 184–189 (2005).
25. R. A. Negres, N. P. Zaitseva, P. DeMange, and S. G. Demos, "Expedited laser damage profiling of $\text{KD}_2\text{H}_{(2-x)}\text{PO}_4$ with respect to crystal growth parameters," *Opt. Lett.* **31**(21), 3110–3112 (2006).

1. Introduction

Rubidium titanyl phosphate, RbTiOPO_4 (RTP), and the isomorphic material potassium titanyl phosphate, KTiOPO_4 (KTP), are well established nonlinear optical materials for electro optic applications and frequency conversion respectively [1,2]. Recent advances in the elaboration of high quality RTP [3] and the better understanding of photo-induced effects in KTP [4] show the continuing scientific and technological interest in these materials. Two modern applications for periodically poled KTP should be mentioned: (i) tunable near infrared sources, e.g [5], and (ii) the generation of identical photons for quantum optics experiments, e.g [6].

From the beginning of the frequent usage of KTP in the early 1990ies, the high nonlinear coefficient and the gray tracks appearing during frequency doubling of Nd:YAG lasers motivated a lot of fundamental and applied studies on this material and its isomorphs [7,8]. Comparisons of RTP and KTP always pointed out the strong similarity of these materials. In particular the problematic color centers and the laser damage properties are very similar [9–11].

In this article the infrared nanosecond laser damage phenomenon in RTP in a configuration similar to its usage in Pockels cells will be addressed and an interpretation of the measurements, based on the analogy between RTP and KTP, will be proposed. Statistical laser damage tests have been carried out in different growth sectors exhibiting different infrared absorption levels within the same crystal. Further, crystals from two different providers with different ionic conductivities have been tested. The missing influence of these parameters on the laser induced damage statistics gives insight concerning the laser damage mechanism in RTP, and, by analogy, KTP.

Some detailed investigations on nanosecond laser damage in KTP and RTP exist [12–14]. The damage initiation mechanism is either suspected to be linked to the color centers that cause the gray-track phenomenon [10,12], or dielectric breakdown caused by self-focusing is considered [13].

2. Samples

Sample 1, a 34 mm x 34 mm y-cut sample with a thickness of 10 mm, was made from a standard flux by provider α and has been used in order to investigate the influence of the infrared absorption level on the nanosecond laser induced damage. Figure 1 shows the optical shadowgraph [15,16] of the sample.

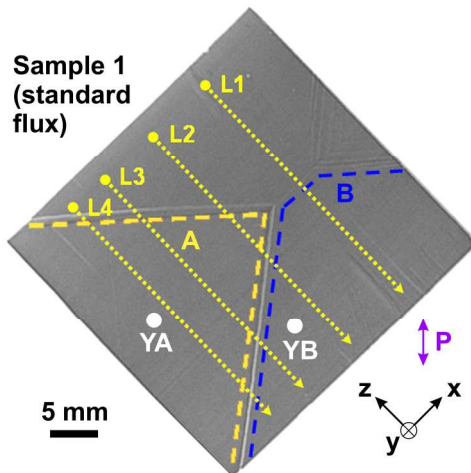


Fig. 1. Optical shadowgraph of sample 1 (y-cut, 34 mm x 34 mm x 10 mm). Different growth sectors can be distinguished as partially indicated by the dashed lines. Few visible defects are present within a given growth sector. Laser damage tests have been performed in sectors A and B using a polarization along P. Infrared absorption measurements have been performed along the dotted lines L1-L4 and at locations YA and YB (see Fig. 2).

The homogeneous growth sectors A and B show different infrared absorption (Fig. 2) as measured by photothermal common-path interferometry [17]. The (linear) absorption of sector A at the damage testing wavelength is approximately 1.6 to 2 times higher than the absorption of sector B. It indicates different amounts of growth induced crystal defects in both zones as for example contamination by other elements.

Two more, smaller y-cut samples (sample 2 and 3, 10 mm x 10 mm x 10 mm), originating from experimental fluxes from provider α , have also been used to study the influence of growth induced crystal defects. The shadowgraphs in Fig. 3 indicate the zones used for laser damage testing. The zones delimited in these samples are not necessarily different growth sectors, but lines in the optical shadowgraphs indicate discontinuities in the crystal composition or the concentration of crystal defects (dislocations etc). In fact the lines in the shadowgraphs are caused by discontinuities of the complex index resulting in wavefront distortions.

The other samples from provider α (from the standard flux, like sample 1) and provider β (sample 4), all x-cut, 4 mm x 4 mm in size and 10 mm long were homogeneous.

The macroscopic ionic conductivities along the z-axis for the different types of samples have also been measured and are given in Table 1. The ionic conductivity is given as one of the parameters for estimating the gray-track resistance of KTP crystals [18] or the susceptibility to electrostatic darkening in RTP [3].

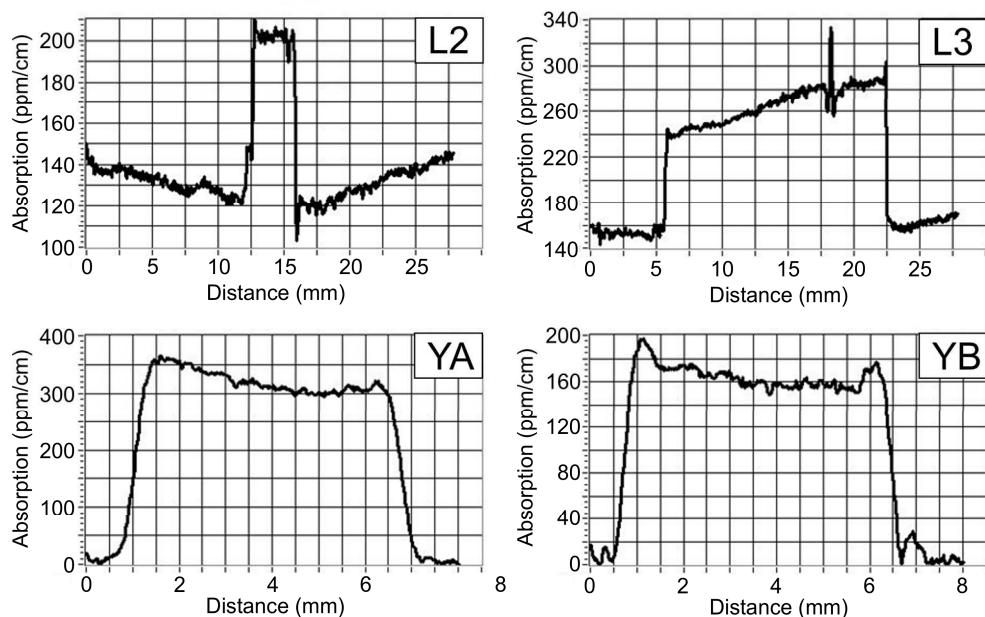


Fig. 2. Infrared absorption measurements of sample 1 by the photothermal lensing method: L2 and L3 are line scans along the z-axis of the crystal. YA and YB are in-depth scans along the y-axis of the crystal. (See Fig. 1 for the locations.) Sector A has a 1.6-2 times higher absorption as sector B. The distances in traces YA and YB indicate the sample displacement and have to be multiplied with the refractive index in order to convert them to physical coordinates in the crystal.

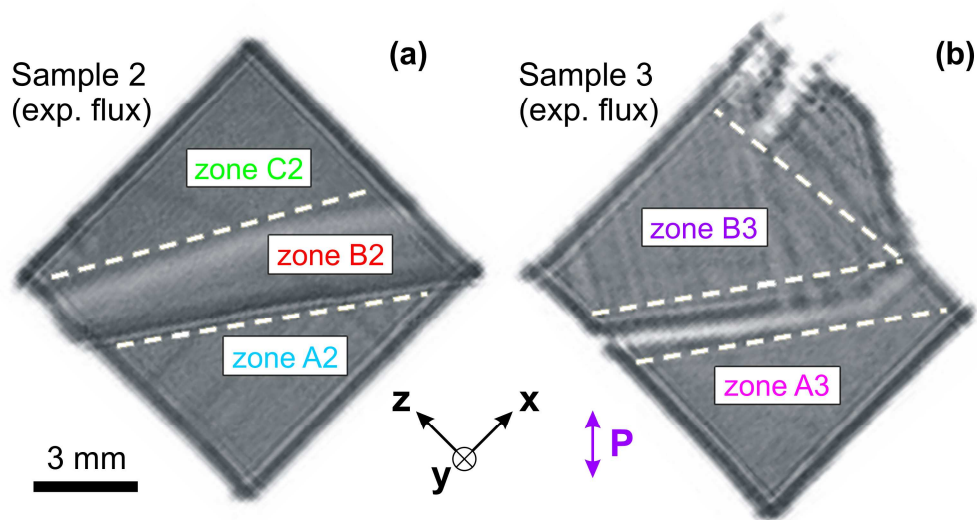


Fig. 3. Optical shadowgraph of sample 2 and 3 (y-cut, 10 mm x 10 mm x 10 mm). Different zones can be distinguished as indicated by the dashed lines. Each zone is characterized by a certain type of defects as sensed by optical shadowgraphy.

Table 1. Ionic conductivities along the z-axis and fluxes used for the growth of the samples

Sample	Provider	Typical conductivity along z-axis	Flux
Sample 1	α	$1.5 \cdot 10^{-9}$ S/cm	$\text{Rb}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$
Sample 2	α	$8.0 \cdot 10^{-10}$ S/cm	$\text{Rb}_5\text{P}_4\text{O}_{13}$
Sample 3	α	$5.5 \cdot 10^{-10}$ S/cm	$\text{Rb}_4\text{P}_4\text{O}_{13}$
Sample 4	β	$1.1 \cdot 10^{-12}$ S/cm	self-flux

3. Laser induced damage measurements

3.1. Experimental setup and procedure

A schematic of the experimental setup is shown in Fig. 4. A Q-switched Nd:YAG laser (1064 nm, 6 ns, 10 Hz pulse repetition rate) is used to initiate laser induced damage by focusing the radiation to a spot diameter of $75 \mu\text{m}$ ($1/e^2$, Gaussian beam profile). The laser beam is parallel within the 10 mm thick sample, and for RTP (and KTP) damages appear distributed over a large range of depth values in the bulk of the crystal. Using a parallel beam places us in conditions similar to the operating conditions of the crystals and avoids focusing aberrations [19]. The polarization for all tests is at 45° to the z-axis of the crystals, similar to the incoming radiation in Pockels cells.

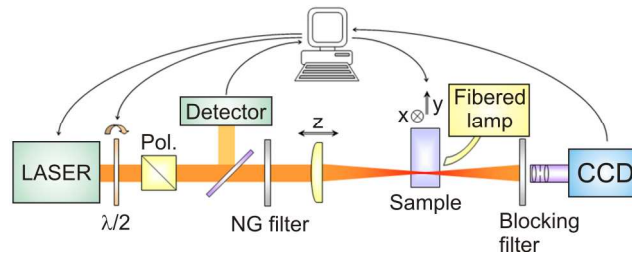


Fig. 4. Schematic of the laser damage measurement setup. A Quantel Ultra GRM laser (1064nm, 6ns, 10Hz) is focused on the sample. Damage detection is performed by imaging of backscattered light with high depth of field and subsequent image processing.

For RTP (and KTP), damages appear as micrometer sized cracks along the principal axis. Damage detection was performed by imaging of backscattered light (delivered by a fibered halogen lamp) and subsequent image processing [20]. The laser damage tests have been conducted in 200-on-1 mode, *i.e.* up to 200 pulses were used per site [21]. The test sites are spaced by $400 \mu\text{m}$ in both transversal directions in order to obtain statistically independent results. The damage probability is estimated from the number of damaged sites divided by the number of tested sites. Due to the limited surface for some of the measurements (see for example zone B2 on sample 2) the number of used test sites per fluence varies within one series and thus the uncertainty of the damage probability varies within one series. The damage probability curves also give the 68%-confidence error which has been calculated according to [19]. A typical fluence error bar (not shown in the graphs) is 10% [22].

For comparison, the front surface threshold of a silica sample is 60 J/cm^2 with a spot size of $75 \mu\text{m}$. A measurement in 2005, using a similar setup, yielded a silica surface damage threshold of 65 J/cm^2 with a spot size of $8 \mu\text{m}$ [23]. Both measurements have been performed in 1-on-1 mode.

3.2. Damage probability curves

The damage probability curves that have been acquired on y-cut RTP crystals are shown in Fig. 5. Figure 5a compares the growth sectors A and B on sample 1, and, considering the scattering of the experimental data and the error bars, no significant difference has been found. Figure 5b compares the fit shown in Fig. 5a to the measurements in the samples 2 and

3. In Fig. 5b too, within the scattering of the data points and the error bars, samples 2 and 3 as well as the different zones in these samples cannot be distinguished. The repeated fit allows us to more easily compare the data points in Fig. 5a to the ones in Fig. 5b, and once again no significant differences are observed.

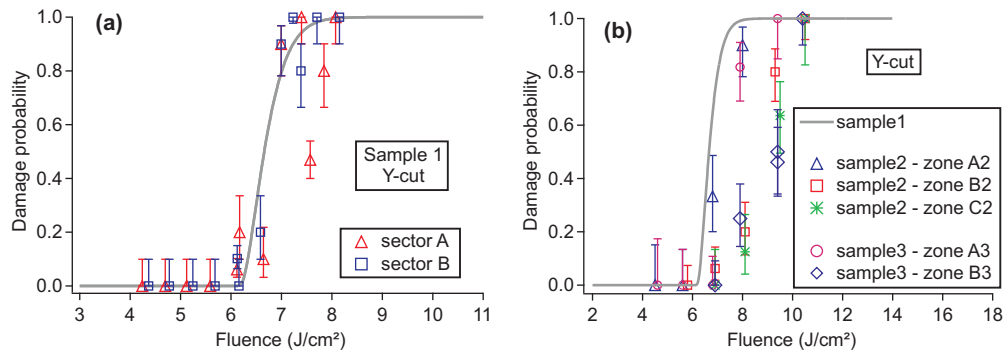


Fig. 5. Damage probability curves in 200-on-1 mode in y-cut RTP using a polarization at 45° to the crystal z-axis. Figure a: Comparison of the growth sectors A and B in sample 1. The solid line is a fit to the data using the Gaussian model [24]. Figure b: Comparison of the different zones in samples 2 and 3 to the fit of the data in Fig. 5a.

Figure 6 compares the laser damage probability curves of the x-cut RTP crystals. The sample from provider α has been grown identically to sample 1 and shows thus the highest measured ionic conductivity. The sample from provider β is sample 4 and shows a factor of 1000 lower ionic conductivity (Table 1). Nevertheless the curves of both samples superpose. (The twofold increase in the damage threshold of the x-cut crystals with respect to the y-cut crystals has been discussed in [14].)

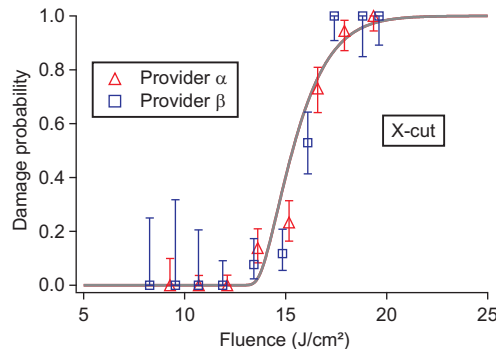


Fig. 6. Damage probability curves in 200-on-1 mode in x-cut RTP using a polarization at 45° to the crystal z-axis. The sample from provider β has much lower ionic conductivity than the one from provider α . The solid line is again a fit to the data using the Gaussian model [24].

4. Results and discussion

In summary, an independence of the nanosecond laser induced damage threshold of RTP on the growth induced crystal defects, within certain limits, is reported. In particular, a variation of the ionic conductivity from $1.5 \cdot 10^{-9}$ S/cm to $1.1 \cdot 10^{-12}$ S/cm, does not significantly decrease the laser damage performance with a longitudinal multimode Q-switched Nd:YAG laser at the fundamental wavelength of 1064nm. Neither do absorption variations of the laser wavelength from 130 ppm/cm to 320 ppm/cm. We may note that a similar behavior has been observed in DKDP [25].

In the following, we will try to understand these observations in RTP by considering an analogy with KTP where more detailed literature is available. In 2004, Wang *et al.* [4] reported on the dynamics of color center annealing after irradiation with different intensities at 532nm. They found that the relative importance of growth-related color centers decreases with increasing laser intensity. The offered explanation is that high light intensities induce the generation of unstable color centers which add to the growth related color centers. Additionally, Wang *et al.* propose a possible mechanism for the light induced generation of these unstable color centers. They consider that high intensity light may generate Frenkel defect pairs ($V(K^+) - K_i^+$) having an estimated lifetime of 1-10 ms at 295K [8]. During the lifetime of the defect pair, a color center can then be formed close to the potassium vacancy. However, these light induced color centers annihilate rapidly once the potassium vacancy is occupied again. Hence, a fast spontaneous reduction of the green induced infrared absorption is observed [4]. As the lifetime of these unstable $V(K^+)-K_i^+$ -pairs is presumably much longer than the pulse length in our setup (6 ns), they may act as laser damage precursors. Our results thus indicate that the laser damage mechanism at high intensities and relatively low pulse numbers is dominated by generated, unstable color centers, in contrast to growth-related, stable color centers.

The remaining question is how the unstable color centers are produced. RTP and KTP both show very high nonlinear optical properties and in consequence shorter wavelengths are produced. The generated visible and ultra-violet photons favor the electronic excitation of the material and thus the population of excited states in the quasi-conduction band. In the laser damage experiments we always observed some green light after the crystal when the fluence was approaching the damage threshold. Comparing in particular the case of x-cut and y-cut RTP tested with 45° polarization, mismatched type II second harmonic generation is about 5.8 times stronger in y-cut RTP than in x-cut RTP, a fact that concords with the observed laser damage threshold difference (Fig. 6 and Fig. 5) [14]. Considering the low energy that is necessary to create a $V(K^+)-K_i^+$ -pair in KTP (1.4 eV [4]), it is clear that defect pairs can be generated with high efficiency by electrons relaxing from the quasi-continuum states of the conduction band. Phase matching greatly increases the production yield of energetic photons and thus the generation of excited electrons, but even in strongly mismatched situations energetic photons are produced locally at the distorted Ti-O-bond [7].

We thus suspect that nanosecond laser induced damage in RTP is mediated by the generation of unstable $V(K^+)-K_i^+$ -pairs. Their generation in turn is a consequence of the combination of the high optical nonlinearity and the ease of Frenkel-pair generation in these materials.

The above discussion should not make us forget that many applications, e.g. tight focusing, are sensitive to wavefront distortions. Further, applications at lower intensities and high pulse numbers are sensitive to the growth induced crystal defects causing electrostatic darkening in RTP and gray-tracking in KTP.

5. Conclusions

We showed that nanosecond laser induced damage in RTP, as tested in a Pockels cell configuration, is independent on significant variations in crystal quality (ionic conductivity, infrared absorption, structural defects). This indicates that the laser damage precursors of this material are not growth dependent. Thus we conclude that the laser damage precursors are produced by photon induced processes during the pulse. In analogy with green induced infrared absorption measurements in KTP [4], we propose the light induced generation of unstable $V(K^+)-K_i^+$ -pairs as a possible mechanism. These defect pairs, which may be generated by relaxing electronic excitation, are likely to be caused indirectly by frequency doubled photons that were always visible in our experiments.

The nanosecond laser induced damage threshold of RTP at low pulse numbers is thus limited by inherent material properties and the usage of the crystal (phase matching).

Acknowledgements

We acknowledge Fred Theodore from Cristal Laser S.A. for the crystal characterization measurements and Hassan Akhouayri for valuable discussions and correction reading. The work has been funded by the Délégation Générale pour l'Armement (DGA) and the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES).

Model for nanosecond laser induced damage in potassium titanyl phosphate crystals

Frank R Wagner,^{1,a)} Guillaume Duchateau,² Anne Hildenbrand,¹ Jean-Yves Natoli,¹ and Mireille Commandré¹

¹*Institut Fresnel, CNRS, Aix-Marseille Université, Ecole Centrale Marseille, Campus de St. Jérôme, 13013 Marseille, France*

²*CELIA, UMR 5107 Université Bordeaux I-CNRS-CEA, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence cedex, France*

(Received 2 November 2011; accepted 19 November 2011; published online 9 December 2011)

A model for nanosecond laser induced damage in the bulk of potassium titanyl phosphate nonlinear optical crystals is presented. In a first step, laser-induced damage precursors are produced by multiphoton absorption. In a second step, the damage precursors are activated. Damage occurs if the precursor activation rate exceeds a critical value. Basic considerations allow evaluating the parameters of the model. The validity of the model is discussed by comparing it to several experimental observations, in particular, the decrease of the laser damage threshold during second harmonic generation of 1064 nm pulses. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3668097]

Potassium titanyl phosphate (KTiOPO₄ or KTP) is a nonlinear optical material with high efficient optical nonlinearity that is widely used for frequency doubling of Q-switched near infrared lasers like the Nd:YAG laser. Since KTP is a ferroelectric material, periodically poled KTP crystals can be prepared opening the way for applications in a wider range of wavelengths and the realization of even higher efficient optical nonlinearities.¹ During recent years, a number of detailed experimental investigations on nanosecond laser induced damage in the bulk of KTP and the very similar RbTiOPO₄ (RTP) were published,^{2–6} but a global understanding of the underlying physics is still missing. We propose in this letter a model which accounts for all those observations: (1) the strong cooperation of 532 nm and 1064 nm light to create laser damage upon simultaneous exposure,^{2,6} (2) the independence of the laser damage threshold of RTP on large ionic conductivity and small absorption variations,³ (3) the polarization dependent laser damage threshold anisotropy at 1064 nm and 532 nm,^{2,4,6} and (4) the fatigue effect at 1064 nm that can be described by a statistical artifact.⁵ These experimental observations are all comparable since the measurements have been carried out using the same laser source and the same careful metrology.^{4,7}

For clarity, we will first present the model and then explain how the various observations can be understood based on this model. The damage model is in fact a completed and quantitative version of a model proposed before for microsecond pulses.⁸ It includes two successive steps that can both be driven by 1064 nm or 532 nm wavelength irradiation. In a first step, a laser damage precursor species is generated and the damage precursors are then activated in a second step. Laser damage occurs when the precursor activation rate exceeds a critical value.

The proposed laser damage precursors are color centers similar to those responsible for the so-called gray-tracking

effect.^{9,10} These color centers can be created efficiently by two photon absorption of 532 nm light^{1,11} according to a process involving the formation of Frenkel pairs ($K_i^+ - V(K^+)$).¹² Based on those observations, the proposed physical mechanism for the first step of the damage mechanism is as follows: Electronic excitation at 4.66 eV is provided by two 532 nm photons, followed by non-radiative recombination generating a large amount of phonons¹³ and thus local lattice overheating hence opening the possibility for phonons to create a Frenkel pair $K_i^+ - V(K^+)$.¹² The entities of the Frenkel pairs stabilize the electron and hole traps that can be charged by another electron hole pair to form more or less stable color centers.^{1,12} According to the detailed description of electronic excitation of KTP close to the band edge,¹³ a similar formation mechanism, but much less efficient, could be triggered by absorption of three 1064 nm photons providing an excitation at 3.50 eV.¹⁴

The second step of the proposed damage mechanism is based on the electrons provided by the light induced color centers. These electrons may be easily transferred to the conduction band and are successively heated by the laser pulse through one-photon absorption. At first glance, within the Drude model framework, the 1064 nm wavelength irradiation is expected to heat the conduction electrons more efficiently than the 532 nm laser pulse.¹⁵ Depending on the laser fluences, sufficient rates of conduction electron production and heating leads to damage subsequent to energy transfer from electrons to ions and the associated increase in the lattice temperature. A simplified schematic illustration of this two-step process is given in Fig. 1.

Let us first consider observation (1), the strong cooperation of 532 nm and 1064 nm light to create laser damage upon simultaneous exposure.² The proposed damage mechanism is cooperative between the two wavelengths since the first step is more efficiently driven by 532 nm light whereas the second step is more efficiently driven by 1064 nm light. The cooperativeness can be quantified using a rate equation description. The simplest mathematical form describing the rate of damage

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: frank.wagner@fresnel.fr.

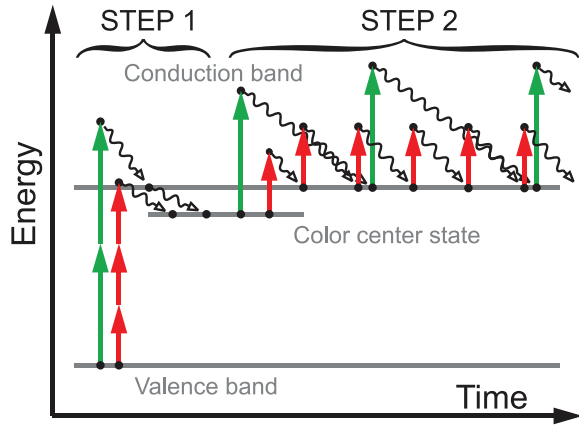


FIG. 1. (Color online) Schematic illustration of the proposed two-step damage scenario. Electron relaxations are associated with emission of phonons.

precursor generation, R_{gen} (expressed in precursors per second and volume), is $R_{gen} = a_1 F_1^3 + a_2 F_2^2$ and for the precursor activation rate, R_{act} , it is $R_{act} = b_1 F_1 R_{gen} + b_2 F_2 R_{gen}$. Here, the indices 1 and 2 refer to 1064 nm and 532 nm laser pulses, respectively. The F_i ($i = 1, 2$) are the fluences and the coefficients a_i , b_i describe the relative importance of the different pathways. Inserting the expression for R_{gen} into the one for R_{act} , one ends up with a polynomial depending only on the efficiency ratios $a = a_2/a_1$ and $b = b_2/b_1$ for the first and second step, respectively

$$\text{const.} = R_{act,C}/(a_1 b_1) = F_1^4 + a F_1 F_2^2 + b F_1^3 F_2 + a b F_2^3. \quad (1)$$

As the precursors are formed due to multiphoton absorption, in the perturbative framework, the formation rate by one wavelength (for example, $R_{gen,1} = a_1 F_1^3$) can also be expressed as usually in terms of photon flux Φ , multiphoton ionization cross section σ , and the density of the valence band electrons n_0 by $R_{gen,1} = \sigma_m \Phi^m n_0$ where m is the number of photons needed for the transition.¹⁶ The cross sections can be estimated by the empirical formula $\sigma_m = 10^{-19-31(m-1)} \text{ cm}^2 \text{ s}^m$ given by Ref. 16 and recently confirmed.¹⁷ One thus obtains $a = \hbar \omega_1 \tau 10^{31}/(4 \text{ cm}^2 \text{ s}) \approx 2800 \text{ J/cm}^2$, where ω_1 is the angular frequency of the 1064 nm radiation and $\tau = 6 \text{ ns}$ is the full width at half maximum duration of the laser pulse. Concerning the second step, heating of conduction electrons provided by the damage precursors, we assume it to be driven mainly by the absorption of photons through electron-phonon-photon collisions (see for instance Ref. 18 and references therein). Note that this mechanism is reliable since a large amount of phonons has been produced during the first step of the laser damage process. Within this description, the one-photon absorption cross section in the conduction band evolves as ω^{-4} , leading to an efficiency ratio $b \approx 1/16$ for the second step.

Finally, information on the critical precursor activation rate leading to damage is needed in order to compare the model to the experimental data. The constant value on the left hand side of Eq. (1) is in fact given by the single wavelength damage threshold using only infrared irradiation, which is approximately 11 J/cm^2 .² For $F_1 = 11 \text{ J/cm}^2$ and $F_2 = 0$, the polynomial reduces to $R_{act,C}/(a_1 b_1) = F_1^4$.

Figure 2 shows the experimental data of Ref. 2 and the theoretical curve based on the model using the calculated pa-

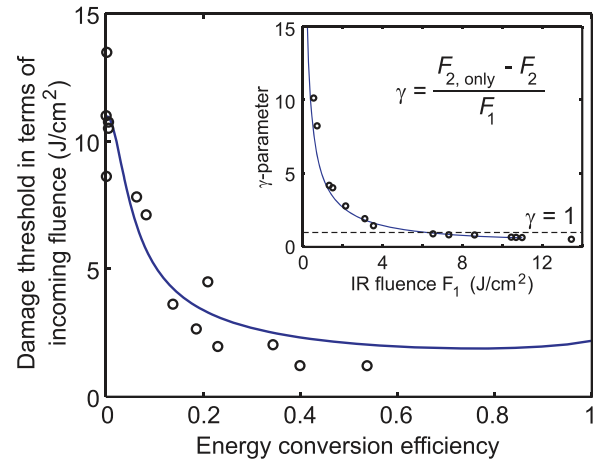


FIG. 2. (Color online) Comparison of the laser damage model (lines) to damage data from Ref. 2 obtained during SHG-experiments in KTP (circles). The γ -parameter plotted in the inset (see Refs. 2 and 19) is defined by the comparison of the mixture situation (simultaneous irradiation with fluences F_1 and F_2 reaches damage threshold) to the short-wavelength-only situation (irradiation with fluence F_2 only reaches damage threshold).

rameters $a = 2800 \text{ J/cm}^2$ and $b = 1/16$ (solid lines) illustrating that the model makes sense since it well reproduces experimental observation (1), the collaborative effect appearing upon second harmonic generation in KTP. Note that slight variations of parameters a and b provide the same trends for the model predictions.

Furthermore, we may note that other models, in particular, those including the generation of damage precursors by a third pathway using one infrared photon and one green photon, have also been tested. None of them gives a better description of the experimental data than the one presented here.

Observation (2), the independence of the laser damage threshold of RTP on large ionic conductivity and small absorption variations,³ is also explained by the model as it describes an intrinsic process. The laser damage precursors are generated by the light-matter interaction in contrast to crystal growth induced damage precursors. In this context, it might be interesting to mention that Dudelzak *et al.*¹⁴ stress the point that absorption of 3.50 eV irradiation by KTP is intrinsic because part of the Urbach tail. It is however clear that the proposed laser damage mechanism is not valid for worse quality crystals, where the influence of light induced precursors may be overbalanced by the influence of highly absorbing growth induced defects.

Observation (3), the polarization dependent laser damage threshold anisotropy at 1064 nm and 532 nm (Refs. 2 and 4) is also qualitatively described by the model. The color centers that act as laser damage precursors are destabilized by 270 cm^{-1} phonons.^{1,20} Raman scattering is most efficient for z-polarized light,²¹ and during our z-polarized laser damage tests at 1064 nm, we observed stimulated Raman scattering (SRS) at 270 cm^{-1} .⁴ As the life-time of the damage precursors decreases in the presence of the phonons generated by SRS, the critical precursor activation rate is reached only at higher fluences than for polarizations where SRS is absent. According to our model, the appearance of the polarization dependent laser damage threshold anisotropy is thus related to the SRS threshold which, for the used irradiation

conditions and a given polarization, has to be lower than the laser damage threshold.

Finally, observation (4), the fatigue effect at 1064 nm and the absence of the fatigue effect at 532 nm, can also be understood qualitatively in the framework of this model. At 1064 nm an increase of the laser damage probability with increasing pulse number is observed at many fluences,^{4,5} whereas this effect is negligible at 532 nm.² In analogy to mechanics, this effect is often called *fatigue effect*. In the case of KTP at 1064 nm, it is however possible to describe the observed experimental behavior by a constant single pulse damage probability without postulating physical material modifications at sub-threshold fluences.⁵ Considering the findings of Dudelzak *et al.*¹² and Murk *et al.*,¹³ the generation of the color centers is stochastic in nature, especially when driven by an excitation of only 3.50 eV that mainly leads to exciton formation.^{12,13} According to our model, the laser damage mechanism at 1064 nm is limited by this stochastic process occurring in the first step, whereas at 532 nm, the mechanism is limited by the second step of electron heating that is practically deterministic. The single pulse damage probability p_1 in the statistical multi-pulse damage model⁵ has thus to be understood as the probability that during one pulse duration, a sufficiently high number density of damage precursors are created in the focal region of the light in order to attain the critical precursor activation rate.

As a conclusion we would like to note that laser damage of high quality KTP single crystals in our irradiation conditions is intrinsic, i.e., not related to crystal growth. As the used laser was not longitudinally mono mode, it is difficult to give an intensity threshold for this intrinsic damage mechanism but we might use the estimate of 4.2 GW/cm² at 1064 nm which is based on a measurement of the temporal pulse profile with a bandwidth of 2.5 GHz. At 532 nm, we estimate the intensity threshold to be 3.5 GW/cm² which may be compared to the gray tracking threshold of about 0.08 GW/cm² reported in literature.²²

We presented the model here for KTP where a large set of comparable experimental data and several fundamental studies on electronic excitation and color center formation are available. However, some experimental observations in LiB₃O₅ (LBO) are similar to KTP and RTP: A polarization dependent damage threshold anisotropy has been observed at 1064 nm and much weaker at 532 nm and 355 nm.²³ The fatigue effect is strongest for 1064 nm irradiation and disappears for 355 nm irradiation.²³ Also some results suggest a cooperative laser damage mechanism.²⁴ A similar model as proposed here for KTP and RTP may thus be valid for LBO despite its higher band gap of 7.78 eV,²⁵ but further experimental evidence is required.

Comparing the results on the cooperativeness of the damage mechanism to results on KH₂PO₄ (KDP)^{19,26} by using the γ -parameter shows two fundamental differences: First, for KDP, $\gamma(F_1)$ increases with increasing 1064 nm fluence whereas for KTP, $\gamma(F_1)$ decreases (see inset of Fig. 2). Second, for KDP, $\gamma(F_1)$ is less than 1 for all tested infrared fluences,

whereas for KTP, $\gamma(F_1)$ can be larger or smaller than 1 depending on the ratio of the fluence mixture. It thus seems that the proposed damage mechanism is not valid for KDP, which has a band gap of approximately 8 eV.²⁷ This may account for the fact that laser induced damage in KDP is likely due to the presence of defects induced during the crystal growth,^{28–31} i.e., laser damage is not intrinsic in this case.

F. Wagner would like to acknowledge H. Akhouayri for fruitful discussions.

- ¹S. Wang, V. Pasiskevicius, and F. Laurell, *J. Appl. Phys.* **96**, 2023 (2004).
- ²F. R. Wagner, A. Hildenbrand, J. Y. Natoli, and M. Commandré, *Appl. Opt.* **50**, 4509 (2011).
- ³A. Hildenbrand, F. R. Wagner, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, *Opt. Express* **17**, 18263 (2009).
- ⁴A. Hildenbrand, F. R. Wagner, H. Akhouayri, J. Y. Natoli, M. Commandré, F. Théodore, and H. Albrecht, *Appl. Opt.* **48**, 4263 (2009).
- ⁵F. R. Wagner, A. Hildenbrand, L. Gallais, H. Akhouayri, M. Commandré, and J. Y. Natoli, *Proc. SPIE* **7132**, 71320Y (2008).
- ⁶F. R. Wagner, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, M. Commandré, F. Theodore, and H. Albrecht, *Opt. Express* **15**, 13849 (2007).
- ⁷A. Hildenbrand, F. R. Wagner, H. Akhouayri, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, *Opt. Eng.* **47**, 083603 (2008).
- ⁸S. Favre, T. C. Sidler, and R. P. Salathe, *IEEE J. Quantum Electron.* **39**, 733 (2003).
- ⁹M. P. Sripsick, D. N. Lolacono, J. Rottenberg, S. H. Goellner, L. E. Halliburton, and F. K. Hopkins, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3428 (1995).
- ¹⁰M. G. Roelofs, *J. Appl. Phys.* **65**, 4976 (1989).
- ¹¹B. Boulanger, J. P. Feve, and Y. Guillien, *Opt. Lett.* **25**, 484 (2000).
- ¹²V. Murk, V. Denks, A. Dudelzak, P. P. Proulx, and V. Vassiltsenko, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **141**, 472 (1998).
- ¹³P. P. Proulx, V. Denks, A. Dudelzak, V. Murk, and V. Nagirnyi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **141**, 477 (1998).
- ¹⁴A. Dudelzak, P. P. Proulx, V. Denks, V. Murk, and V. Nagirnyi, *J. Appl. Phys.* **87**, 2110 (2000).
- ¹⁵R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials* (Springer, New York, 2001).
- ¹⁶P. Agostini and G. Petite, *Contemp. Phys.* **29**, 57 (1988).
- ¹⁷G. Duchateau, G. Geoffroy, A. Dyan, H. Piombini, and S. Guizard, *Phys. Rev. B* **83**, 075114 (2011).
- ¹⁸A. Kaiser, B. Rethfeld, M. Vicanek, and G. Simon, *Phys. Rev. B* **61**, 11437 (2000).
- ¹⁹P. DeMange, R. A. Negres, A. M. Rubenchik, H. B. Radousky, M. D. Feit, and S. G. Demos, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 181922 (2006).
- ²⁰V. Pasiskevicius, A. Fragemann, F. Laurell, R. Butkus, V. Smilgevicius, and A. Piskarskas, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 325 (2003).
- ²¹G. E. Kugel, F. Brehat, B. Wyncke, M. D. Fontana, G. Marnier, C. Carabatosnedelec, and J. Mangin, *J. Phys. C* **21**, 5565 (1988).
- ²²B. Boulanger, M. M. Fejer, R. Blachman, and P. F. Bordui, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2401 (1994).
- ²³F. R. Wagner, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, and M. Commandré, *Opt. Express* **18**, 26791 (2010).
- ²⁴A. Hildenbrand, Ph.D. thesis, Université Paul Cézanne, 2008.
- ²⁵R. H. French, J. W. Ling, F. S. Ohuchi, and C. T. Chen, *Phys. Rev. B* **44**, 8496 (1991).
- ²⁶S. G. Demos, P. DeMange, R. A. Negres, and M. D. Feit, *Opt. Express* **18**, 13788 (2010).
- ²⁷S. O. Kucheyev, C. Bostedt, T. van Buuren, T. M. Willey, T. A. Land, L. J. Terminello, T. E. Felter, A. V. Hamza, S. G. Demos, and A. J. Nelson, *Phys. Rev. B* **70**, 245106 (2004).
- ²⁸G. Duchateau, *Opt. Express* **17**, 10434 (2009).
- ²⁹A. Dyan, F. Enguehard, S. Lallich, H. Piombini, and G. Duchateau, *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, 1087 (2008).
- ³⁰R. A. Negres, N. P. Zaitseva, P. DeMange, and S. G. Demos, *Opt. Lett.* **31**, 3110 (2006).
- ³¹S. Reyne, G. Duchateau, J. Y. Natoli, and L. Lemaignere, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 121102 (2010).